N° D'ORDRE au C.N.R.S.
AO 5620

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE ROUEN

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

par

Jean-Claude PAYAN

SUJET : - PREPARATION ET ETUDE ANALYTIQUE DE QUELQUES ACIDES AMINO CARBOXY NAPHTALENESULFONIQUES ET DE LEURS INTERMEDIAIRES DE PREPARATION.

présentée et soutenue le 23 *Avril 1971.*

MM. P. DUHAMEL. Professeur — Président.

C. CAULLET, Professeur
E. MARECHAL. Maître de Conférences
P. PETITCOLAS. Membre Invité

} Examinateurs

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544705_0018

N° D'ORDRE au C.N.R.S.
AO 5620

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE ROUEN

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

par

Jean-Claude PAYAN

SUJET : - PREPARATION ET ETUDE ANALYTIQUE DE QUELQUES ACIDES AMINO CARBOXY NAPHTALENESULFONIQUES ET DE LEURS INTERMEDIAIRES DE PREPARATION.

présentée et soutenue le 23 ***Avril 1971.***

MM. P. DUHAMEL, Professeur — Président.

C. CAULLET, Professeur
E. MARECHAL, Maître de Conférences
P. PETITCOLAS, Membre Invité — Examinateurs

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Je remercie Monsieur le Professeur PASTOUR, Recteur de l'Académie de Nancy, Ancien Directeur de l'Institut National Supérieur de Chimie Industrielle de Rouen, et Monsieur DARRIGO, Directeur de l'Institut National Supérieur de Chimie Industrielle de Rouen, qui m'ont permis de réaliser ce travail dans les laboratoires de l'INSCIR.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur DUHAMEL, Professeur à l'Unité d'Enseignement et de Recherches des Sciences Exactes et Naturelles de Rouen d'avoir accepté de présider le jury, et Monsieur MARECHAL, Maître de Conférences à l'Institut Universitaire de Technologie de Rouen, d'avoir accepté de faire partie du jury.

Je tiens à témoigner toute ma gratitude et ma reconnaissance à Monsieur le Professeur CAULLET, Directeur de l'Institut Universitaire de Technologie de Rouen, qui a accepté de me guider dans l'élaboration de cette thèse, et pour la bienveillante sollicitude dont il a fait preuve à mon égard.

Je veux lui associer dans ma reconnaissance, Monsieur PETITCOLAS, qui m'a fait profiter de sa profonde expérience de la chimie du naphtalène et m'a communiqué sa passion pour la recherche.

Je remercie également tous ceux qui m'ont aidé à mener à bien ce travail, en particulier Monsieur KOPP, Directeur de l'Usine d'Oissel de la Française des Matières Colorantes, qui m'a ouvert ses laboratoires, et Messieurs ROE et THIROT, pour leurs nombreux conseils.

Certains des produits utilisés m'ont été fournis gracieusement par des entreprises chimiques. Je remercie tout particulièrement la Française des Matières Colorantes, d'Oissel, et Sandoz de Bâle.

Je dédie tout particulièrement ce travail à mon épouse Annick, mes parents, ainsi qu'à Madame TROUTET, pour leur aide, tant morale que matérielle, dont ils ont fait preuve à mon égard.

S O M M A I R E

INTRODUCTION

PREMIERE PARTIE : Préparation d'acides amino carboxy naphtalènesulfoniques 1

Acide amino-4 carboxy-5 naphtalènesulfonique-1 3
Acide amino-5 carboxy-4 naphtalènesulfonique-2 2
Acide amino-4 carboxy-5 naphtalènesulfonique-2 9
Acide amino-5 carboxy-4 naphtalènesulfonique-1 10
Acide amino-2 carboxy-3 naphtalènesulfonique-1 11
Acide carboxy-2 naphtalènesulfonique-1 13
Acide carboxy-1 naphtalènesulfonique-2 16
Acide amino-5 carboxy-2 naphtalènesulfonique-1 20
Acide amino-3 carboxy-4 naphtalènesulfonique-1 24
Nitration de l'acide amino-7 naphtalènesulfonique-1 33
Acide amino-3 carboxy-7 naphtalènesulfonique-1 36
Acide amino-5 carboxy-7 naphtalènesulfonique-1 39
Acide amino-4 carboxy-7 naphtalènesulfonique-1 41
Acide amino-5 carboxy-6 naphtalènesulfonique-1 43
Acide amino-1 carboxy-5 naphtalènesulfonique-2 47
Acide amino-4 carboxy-3 naphtalènesulfonique-1 51
Acide amino-8 carboxy-3 naphtalènesulfonique-2 55
Acide amino-1 carboxy-4 naphtalènesulfonique-2 57
Acide amino-2 carboxy-4 naphtalènesulfonique-1 61
Acides hydroxy et amino naphtalènecarboxylique 64
Sulfonation des acides amino naphtalènecarboxylique 72
Acide amino-6 carboxy-7 naphtalènesulfonique-2 74
Acide amino-7 carboxy-7 naphtalènesulfonique-1 74
Acide hydroxy-8 naphtalènecarboxylique-1 77

DEUXIEME PARTIE : Etude Infra Rouge 80

Vibrations propres du cycle naphtalènique 82
Vibrations dues aux positions de substitution sur le cycle 83
Vibrations propres des substituants 92
Groupe COOH 93
Groupe SO_3^- 100
Groupe NH_3 103
Groupe NO_2 106
Groupe CN 109
Groupe OH 111

TROISIEME PARTIE : Etude dans l'Ultraviolet 114

QUATRIEME PARTIE : Interprètation des résultats 124

Conclusion 136

CINQUIEME PARTIE : Annexe et figures 139

BIBLIOGRAPHIE 163

INTRODUCTION

Les recherches entreprises initialement au laboratoire de Chimie Analytique de l'I.N.S.C.I.R. sur les dérivés naphtaléniques se rapportaient à la préparation et à l'étude infra-rouge des dérivés disubstitués du naphtalène : études des amino et acétylamino naphtalène sulfonamides par MAYER (1), des acides amino, hydroxy et carboxy naphtalènesulfoniques par VIREY (2).

Il nous est apparu intéressant d'étudier des dérivés trisubstitués du naphtalène, en particulier des dérivés possèdant à la fois les fonctions amine, acide carboxylique et acide sulfonique. Nous avons donc préparé quelques uns des 84 isomères possibles des acides amino carboxy naphtalénesulfoniques. Nous avons étudié leurs spectres infra-rouge, ainsi que ceux de leurs produits intermédiaires.

Nous avons déterminé les pK, dans l'eau à 25°C, des produits obtenus, et tenté de vérifier les lois relatives à l'additivité des pK.

PREMIERE PARTIE

P R E P A R A T I O N D E S A C I D E S

A M I N O C A R B O X Y

N A P H T A L E N E S U L F O N I Q U E S

Parmi les 84 isomères possibles des acides amino carboxy naphtalènesulfoniques, seuls les acides du type amino-1 carboxy-8 naphtalènesulfonique-x, avec x = 3,4,5 ou 6, c'est-à-dire les acides :

acides amino-4 carboxy-5 naphtalènesulfonique-1

acides amino-5 carboxy-4 naphtalènesulfonique-2

acide amino-4 carboxy-5 naphtalènesulfonique-2

acide amino-5 carboxy-4 naphtalènesulfonique-1

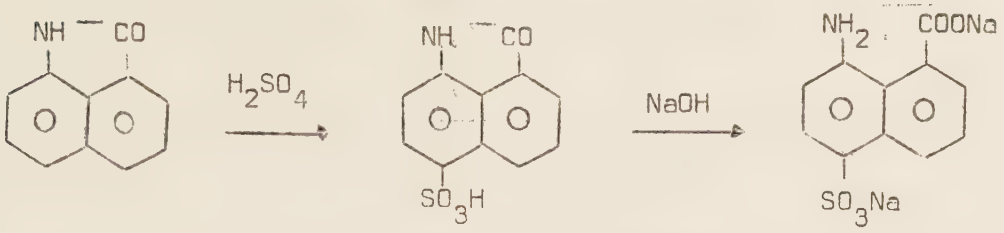
sont très brièvement décrits dans la littérature, et font d'ailleurs l'objet de brevets.

Nous avons préparé de nouveaux acides amino carboxy naphtalènesulfoniques, en utilisant différentes méthodes décrites dans cette première partie.

Ayant préparé quelques acides hydroxy naphtalènecarboxyliques, nous avons complété la série de ces acides, afin d'en étudier les spectres infrarouges.

ACIDE AMINO-4 CARBOXY-5 NAPHTALENESULFONIQUE-1

Principe : (3)



Le naphtostyrile nous a été fourni par la Cie Française des matières colorantes, sous forme d'une pâte verdâtre contenant 26% de naphtostyrile à 84% de pureté. Nous l'avons purifié en le mettant en suspension dans un grand volume d'eau sous agitation, puis filtration et lavage abondant à l'eau. Il est alors recristallisé deux fois dans un mélange eau-alcool 50-50 et séché. Enfin, il est sublimé sous vide jusqu'à obtention d'un produit chromatographiquement pur. On obtient un produit jaune vif,

F = 181°C (litt. 180-181°C)

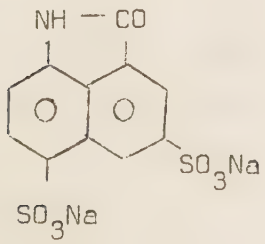
Fluorescence verte (NaOH)

Sulfonation du naphtostyrile :

La littérature indique que "le naphtostyrile peut être sulfoné par de l'acide sulfurique concentré à 90°C".

Nous avons tenté plusieurs sulfonations du naphtostyrile, par cinq fois son poids d'acide sulfurique concentré (de 95 à 100%) pendant des temps variables (de un à cinq jours), à des températures voisines de 90°C. La sulfonation est suivie par chromatographie sur papier.

Cependant nous avons toujours obtenu dans ces conditions une disulfonation du naphtostyrile qui cristallise dans un nombre variable de molécules d'eau ; et dont la structure probable est la suivante :



fluorescence bleue
poudre jaune clair
extrêmement hydroscopique

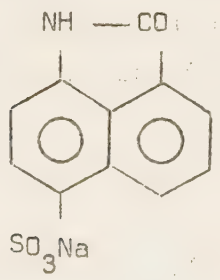
	%C	%N	%H
C IH_2O	33,75	3,58	1,79
T	33,80	3,59	1,74
C I, $5H_2O$	33,00	3,50	2,00
T	33,09	3,52	2,00

Nous avons sulfoné le naphtostyrile avec de l'acide sulfurique moins concentré.

Dans un ballon polytubulé de 125 cm3 muni d'une agitation mécanique et d'un thermomètre, on empâte 50g de naphtostyrile purifié dans 117g d'acide sulfurique à 80% (soit environ 67 cm3). L'ensemble porté à 90°C devient brun noir. La réaction de sulfonation est suivie par chromatographie sur papier.

Rapidement il apparaît sur les chromatogrammes, en plus de la fluorescence verte du naphtostyrile, une raie bleue. Après 24 heures de sulfonation, le mélange ne semble plus évoluer, le rapport des intensités des raies vertes et bleues ne semblant plus varier, la sulfonation est cependant poursuivie encore 12 heures. Le mélange après refroidissement, est alors coulé sur 300 g de glace. La suspension brun-vert ainsi obtenue est filtrée. On récupère ainsi la plus grande partie du naphtostyrile qui n'a pas réagi (F = 180°C), soit 33,5g.

Par refroidissement du filtrat, il précipite encore un peu de naphtostyrile (2g environ). On obtient ainsi une solution orange. On ajoute à cette solution chaude du carbonate de calcium, jusqu'à cessation d'acidité sur rouge Congo. Après filtration du sulfate de calcium, on ajoute au filtrat du carbonate de sodium, jusqu'à virage de la phénolphtaléine. Après filtration du carbonate de calcium, le filtrat est concentré jusqu'à 100 cm3 environ. Par refroidissement, précipite un produit jaune qui est filtré lavé à l'eau froide :



R = 70%

$C_{11}H_6NO_4SNa$ = 271g

poudre jaune clair très hygroscopique

séchée sous vide phosphorique à 100°

fluorescence bleue

	%C	%H	%N
C	48,50	2,12	5,19
T	48,38	2,24	5,15

Acide amino-4 carboxy-5 naphtalènesulfonique-1

15,0g de sulfonaphtostyrile sont dissous dans 60 cm3 de soude à 30%, et portés à reflux. L'hydrolyse est suivie par chromatographie sur papier et poursuivie pendant 12 heures c'est-à-dire jusqu'à disparition de la bande de fluorescence du sulfonaphtostyrile sur le chromatogramme.

La solution d'hydrolyse, refroidie à 0°C, et acidifiée avec précaution par de l'acide chlorhydrique froid, sous agitation énergique et sans qu'à aucun moment la température ne dépasse + 2°C. Le léger précipité qui s'est formé en milieu basique est filtré.

L'addition d'acide est poursuivie à 0°C dans le filtrat jusqu'à virage du papier Rouge Congo.

L'acide amino-4 carboxy-5 naphtalène sulfonique-1 précipite en très fins cristaux blancs jaunâtres. Il est filtré, lavé à l'eau glacée puis à l'alcool pour éliminer le maximum d'acidité.

La difficulté de purification est dûe au fait que l'acide amino-8 naphtalènecarboxylique-1 et ses dérivés se recyclisent rapidement même en milieu légèrement acide par simple chauffage.

Pour purifier ces produits, nous avons adopté la méthode suivante :

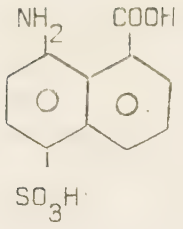
- dissolution du produit en milieu basique (soude ou carbonate de sodium) jusqu'au virage du papier jaune β
- reprécipitation à 0°C de l'acide par addition d'une solution d'acide oxalique ou d'acide chlorhydrique froids.

Plusieurs dissolutions et précipitations permettent ainsi de purifier des produits sans avoir à les recristalliser de façon classique.

Les dernières traces d'acidité sont éliminées par un abondant lavage à l'alcool :

$C_{11}H_9NO_5S$ = 267g

poudre jaunâtre, séchée sous vide phosphorique à température ordinaire.



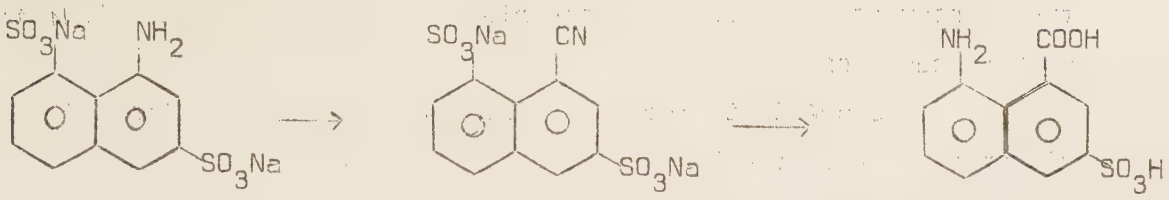
Fluorescence verte

décomposition vers 230°C

	%C	%N	%H
C $0,5H_2O$	48,20	5,11	3,65
T	48,38	5,15	2,24

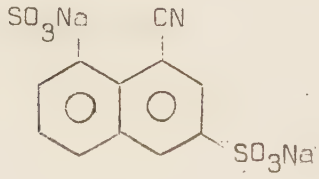
ACIDE AMINO-5 CARBOXY-4 NAPHTALENESULFONIQUE-2

Principe



Acide cyano-4 naphtalènedisulfonique 2-5

Il est préparé par diazotation indirecte de l'acide amino-4 naphtalènedisulfonique-2,5 et réaction de Sandmeyer du composé diazoïque sur une solution de cyanure double de cuivre et de sodium à 70°C



R = 50%

$C_{11}H_5NO_6S_2Na_2$ = 357g

poudre blanche

recristallisation dans l'eau

	%C	%N	%H
C	36,97	3,92	1,40
T	36,96	3,86	1,30

Acide amino-5 carboxy-4 naphtalènesulfonique-2: (4 à 6)

Dans un autoclave de 500 cm3 à agitation latérale, on introduit 20g d'acide cyano-4 naphtalènedisulfonique-2,5, en solution dans 100 cm3 de lait de chaux de densité 1,21 (soit 26,8g de chaux dans 100 cm3 d'eau)

Le mélange réactionnel est porté à 225°C sous environ 25 kg de pression pendant 4 jours environ (plusieurs essais ont montré que le rendement croît avec le temps de réaction).

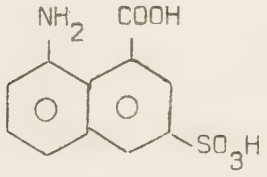
A l'ouverture de l'autoclave, il se dégage de l'ammoniac, ce qui indique que l'hydrolyse a bien eu lieu. On filtre la chaux. On obtient une solution brun foncé qui peut être diazotée et copulée sur l'acide hydroxy-3 naphtalènedisulfonique-2,7.

Une chromatographie sur papier montre une raie intense de fluorescence bleue, différente de la bande du dérivé cyané de départ.

La solution, après avoir été traitée à ébullition au charbon décolorant est refroidie à 0°C dans un bain glace-sel. On y ajoute alors très lentement de l'acide chlorhydrique dilué et froid jusqu'à virage du papier Rouge Congo.

Le précipité formé est filtré, lavé à l'eau glacée jusqu'à disparition de tout chlorure, puis à l'alcool.

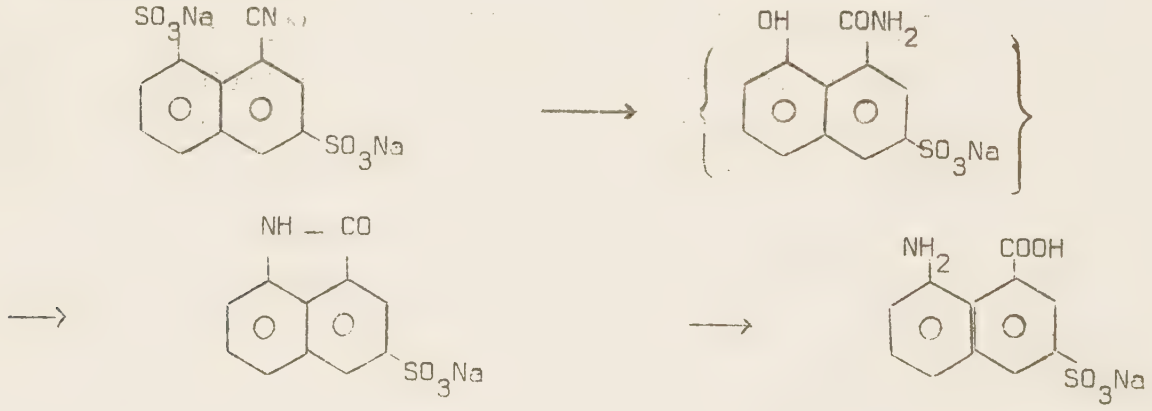
Il est purifié jusqu'à obtention d'une raie unique en chromatographie, de la même manière que l'acide amino-4 carboxy-5 naphtalènesulfonique-1.



$C_{11}H_9NO_5S$ = 267g
poudre jaune clair
fluorescence bleue
séchée sous vide phosphorique
à température ordinaire

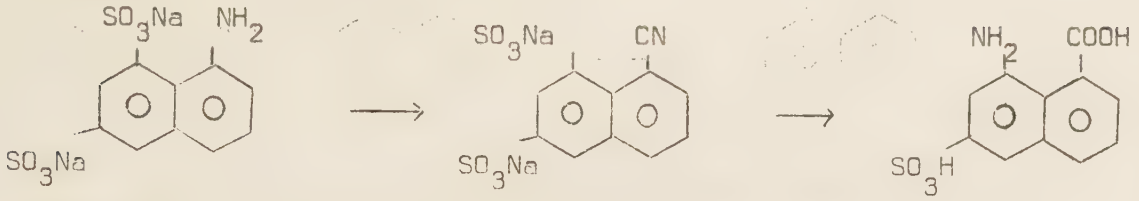
	%C	%N	%H
C 1/2H_2O	48,20	5,11	3,65
T	48,09	5,29	3,65

Il est à noter qu'après plusieurs semaines à température ordinaire, le produit est partiellement cyclisé. Le mécanisme par lait de chaux, semble faire intervenir l'acide amido-4 hydroxy-5 naphtalènesulfonique-2, selon le processus suivant :



ACIDE AMINO-4 CARBOXY-5 NAPHTALENESULFONIQUE-2

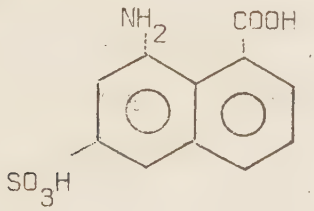
Principe



Acide cyano-5 naphtalènedisulfonique-2,4

Il est préparé de la même manière que l'acide cyano-8 naphtalène-disulfonique-1,6

Hydrolyse(8)L'hydrolyse est réalisée comme précédemment par un lait de chaux (d = 1,21), à l'autoclave, vers 225°C. L'acide amino-4 carboxy-5 naphtalène-sulfonique-2 est précipité par addition lente d'acide chlorhydrique glacé à la solution refroidie à - 5°C.



$C_{11}H_9NO_5S$ = 267g

poudre jaunâtre

fluorescence vert pâle (NaOH)

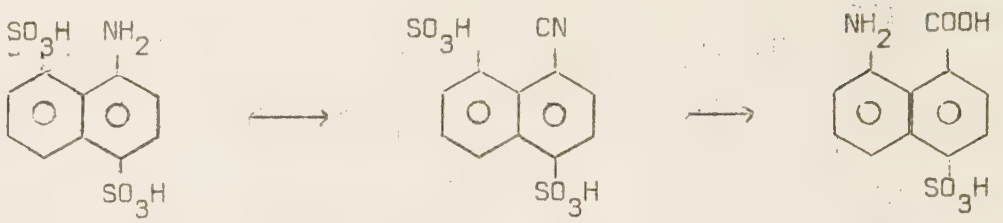
séché sous vide à température ordinaire.

	% C	% N	% H
C	49,40	5,25	3,38
T	49,05	4,42	2,97

Par court chauffage en milieu acide, la cyclisation 1-8 est très rapide.

ACIDE AMINO-5 CARBOXY-4 NAPHTALENESULFONIQUE-1

Principe



Acide cyano-4 naphtalènedisulfonique-1,5

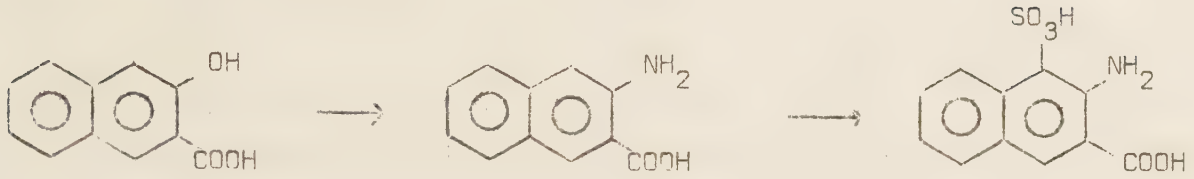
L'acide amino-4 naphtalènedisulfonique-1,5 est diazoté de façon indirecte. Le dérivé diazoïque obtenu réagit sur une solution de cyanure double de cuivre et de sodium à 60°C selon la méthode de Sandmeyer. Le dérivé cyané est recristallisé deux fois dans l'eau avant d'être hydrolysé.

Acide amino-5 carboxy-4 naphtalènesulfonique-1 (4, 10)

On fait une hydrolyse par un lait de chaux de densité d = 1,21, à l'autoclave, à 225°C comme précédemment. A l'ouverture de l'autoclave il se dégage une odeur d'ammoniac, ce qui montre que l'hydrolyse a bien eu lieu. Le même traitement que précédemment permet de précipiter un produit grisâtre. D'autre part le filtrat noircit très rapidement à la lumière. La recristallisation du sel de sodium du produit obtenu donne également des solutions qui noircissent très rapidement à la lumière. Nous n'avons pu déterminer la nature du produit grisâtre obtenu, bien que ne présentant qu'une seule raie de fluorescence et une seule raie de colorant avec l'acide hydroxy-3 naphtalènedisulfonique-2,7, et malgré toutes les méthodes de purification mises en oeuvre.

ACIDE AMINO-2 CARBOXY-3 NAPHTALENESULFONIQUE-1

Principe

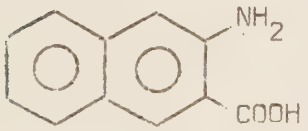


Acide amino-3 naphtalènecarboxylique-2

25g d'acide hydroxy-3 naphtalènecarboxylique-2 sel de sodium sont dissoutsdans 150g d'ammoniaque à 35% (soit 170 cm3 environ). On fait passer dans la solution un courant de SO_2 de façon à préparer in situ du sulfite d'ammonium.

L'ensemble est porté à 150°C dans un autoclave en acier pendant 16 heures. La pression atteint 16 kg environ. Les produits de la réaction sont alors extraits de l'autoclave après refroidissement de celui-ci et chauffés au bain-marie jusqu'à élimination de l'ammoniac. L'ensemble est alors dilué avec de l'eau bouillante. Au refroidissement, le β-naphtol et la β-naphtylamine formés précipitent et sont éliminés par filtration. La solution aqueuse est acidifiée à l'ébullition, par de l'acide chlorhydrique en excès. L'acide amino-3 naphtalènecarboxylique-2 précipite, ainsi que l'acide hydroxy-3 naphtalènecarboxylique-2 qui n'a pas réagi. Le précipité est filtré, lavé à l'eau et séché.

L'acide amino-3 naphtalènecarboxylique-2 est extrait à l'éther. Il cristallise par évaporation de l'éther, est recristallisé dans un mélange eau-alcool 50.50, puis sublimé sous vide.



$C_{11}H_9NO_2$ = 187g

poudre jaune

fluorescence verte (Na_2CO_3)

F = 216°C

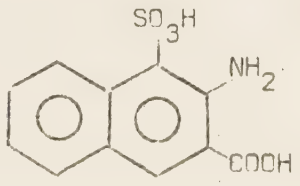
	% C	% N	% H
C	70,50	7,48	4,8I
T	70,28	7,29	4,89

Acide amino-2 carboxy-3 naphtalènesulfonique-1

Nous avons sulfoné l'acide amino-3 naphtalènecarboxylique-2 par un très léger excès d'acide chlorosulfurique $ClSO_3H$ dans un solvant inerte, le nitrobenzène.

3,0 g. d'acide amino-3 naphtalènecarboxylique-2 sont mis en très fine suspension dans 100 cm3 de nitrobenzène. On ajoute doucement 2,2 g d'acide chlorosulfurique, sous agitation. L'ensemble est chauffé au bain d'huile à 100°C pendant deux heures. Le mélange, devenu gris, est alors refroidi et filtré. Le précipité est lavé à l'acétone, ce qui permet d'éliminer la plus grande partie du nitrobenzène restant.

L'acide amino-2 carboxy-3 naphtalènesulfonique-1 peut être recristallisé dans l'eau, mais on doit opérer le plus rapidement possible, le groupement sulfonique en -1 étant extrêmement labile. La petite quantité d'acide amino-3 naphtalènecarboxylique qui se forme par hydrolyse lors de la recristallisation est filtrée à froid. Dans les eaux-mères, l'acide amino-2 carboxy-3 naphtalènesulfonique-1 précipite lentement. Il est filtré lavé à l'acétone.



$C_{11}H_9NO_5S$ = 267 g.

poudre blanche

Fluorescence jaune (NaOH)

recristallisation dans l'eau

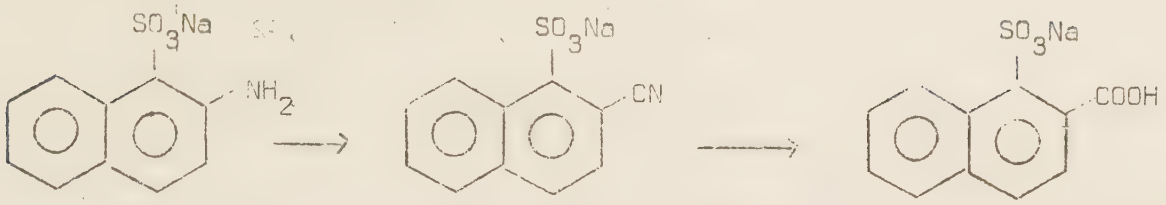
décomposition rapide vers 250°C

	% C	% N	% H
C	49,40	5,25	3,38
T	49,77	4,68	3,33

Cet acide aurait pu également être préparé par sulfonation par le bisulfite de sodium, à pH contrôlé, en présence d'un agent oxydant, de l'acide amino-3 naphtalènecarboxylique-2

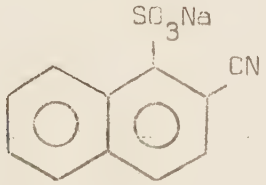
ACIDE CARBOXY-2 NAPHTALENESULFONIQUE-1

Principe



Acide cyano-2 naphtalènesulfonique-1 (11)

On procède par diazotation de l'acide amino-2 naphtalènesulfonique-1 (acide Tobias),puis réaction de Sandmeyer du dérivé diazoïque en présence de cyanure double de cuivre et de sodium



$C_{11}H_6NO_3SNa$ = 255g.

recristallisation dans l'eau

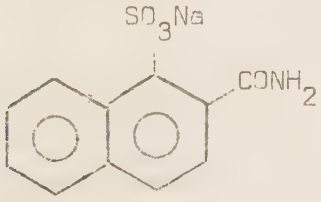
poudre blanche

séché sous vide phosphorique à 153°

	% C	% N	% H
C H_2O	48,35	5,I2	2,53
T	48,II	5,96	2,65

Acide carboxy-2 naphtalènesulfonique-1

10 g. d'acide cyano-2 naphtalènesulfonique sont dissouts dans 40 cm3 de soude à 20%, et portésà reflux. Il se dégage un peu d'ammoniac au début de l'hydrolyse, mais très rapidement ce dégagement cesse. On poursuit néanmoins l'hydrolyse 2 heures. On obtient une masse rose qu'on refroidit et dilue avec un égal volume d'eau puis on filtre.L'analyse montre qu'il s'est formé de l'acide amido-2 naphtalènesulfonique-1



$C_{11}H_8NO_4SNa$ = 273g

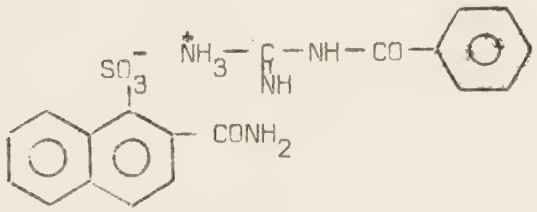
poudre blanche non fluorescente

recristallisation dans l'eau

séché sous vide phosphorique à 153°C

	% C	% N	% H
C H_2O	45,30	4,8I	3,42
T	45,32	4,87	3,63

Pour confirmer cette structure nous en avons fait le sel de benzoylguanidinium :



$C_{19}H_{18}O_5N_4S$ = 414g

cristaux blancs

F = 264°C

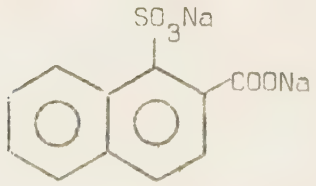
	% C	% N	% H
C	55,00	I3,50	4,35
T	54,54	I3,26	4,20

L'hydrolyse du dérivé cyané par la soude à 20% à reflux ne permet pas de préparer le dérivé carboxylé, la réaction s'arrêtant au stade intermédiaire, c'est-à-dire à l'acide carbonamido-2 naphtalènesulfonique-1

Nous avons alors effectué une hydrolyse sous pression à l'autoclave du dérivé cyané (5,4g), par de la soude à 20% (50 cm3), à 150°C, pendant 10 heures.

Après refroidissement, la solution est sortie de l'autoclave . On perçoit une forte odeur d'ammoniac.Elle est traitée au charbon actif à ébullition. Après un repos de 12 heures à 0°C, il y a précipitation d'aiguilles blanches. On filtre ce précipité, lave à l'eau, à l'alcool, à l'acétone. Une chromatographie sur papier ne montre qu'une raie de fluorescence bleue.

L'analyse montre qu'on a obtenu le sel disodique de l'acide Carboxy-2 naphtalènesulfonique-1



poudre blanche

séché sous vide phosphorique à température ambiante

fluorescence bleue

$C_{11}H_6O_5SNa_2$ = 296 g.

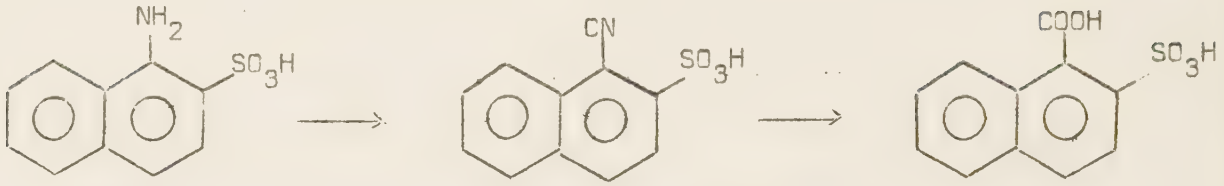
	% C	% H
C $2H_2O$	39,75	3,02
T	40,18	3,00

En milieu acide, il y a désulfonation immédiate, le groupement sulfonique en α étant extrêmement labile.

Une chromatographie sur papier montre la formation d'acide β naphtalènecarboxylique.

ACIDE CARBOXY-1 NAPHTALENESULFONIQUE-2

Principe

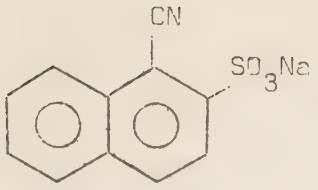


Acide cyano-1 naphtalènesulfonique-2 (11)

On procède par diazotation de l'acide amino-1 naphtalènesulfonique-2 puis par action du cyanure double de cuivre et de sodium sur le diazo (réaction de Sandmeyer). 26 g. (1/10 mole) d'acide amino-1 sulfonique-2 sel de Na à 96%, sont dissous dans 1500 cm3 d'eau à chaud, et traités par le charbon décolorant. On filtre à chaud. On ajoute 20 cm3 d'une solution de $NaNO_2$ à 50%. On introduit cette solution en une heure et agitant au sein d'une solution de 100 cm3 d'HCl concentré et 150 cm3 d'eau refroidie dans la glace. Le diazoïque jaune précipite. On agite 2 heures en vérifiant l'excès de nitrite. On filtre et on lave avec une solution saturée de NaCl jusqu'à disparition des ions nitrite et de l'acidité dans les eaux de lavage.

On dissout 28 g de $CuSO_4$, $5H_2O$ dans 300 cm3 d'eau, et à 40°C, on ajoute sous agitation une solution de NaCN à 10% goutte à goutte jusqu'à ce que le mélange devienne limpide. Puis on ajoute goutte à goutte HCl à 10%, jusqu'à ce que la solution devienne opalescente, afin d'éliminer le cyanure en excès.

On porte la solution à 50°C, et on ajoute peu à peu la diazoïque en agitant. La solution se colore en brun, et on observe un dégagement d'azote. On agite pendant une heure à cette température. On acidifie alors par de l'acide chlorhydrique jusqu'à début de virage du papier Rouge Congo. Le cyanure cuivreux précipite. Il est éliminé par filtration. Le filtrat est tamponné avec de l'acétate de sodium - (pH = 5-6), et est décoloré par un peu d'hydrosulfite de sodium $Na_2S_2O_4$. On traite à la carboraffine à ébullition. On concentre jusqu'à début de cristallisation à chaud. Par refroidissement le sel de sodium de l'acide cyano-1 naphtalènesulfonique-2 précipite. Il est filtré et lavé avec un mélange éthanol-eau 75-25.



$C_{11}H_6O_3NSNa$ = 255 g.

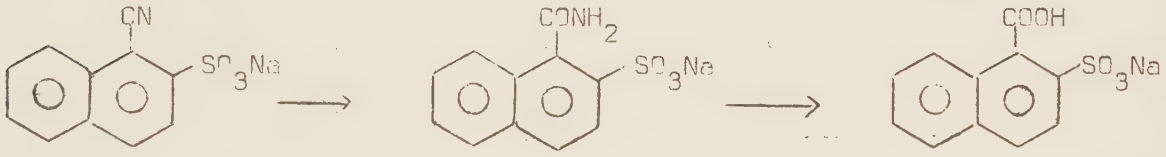
recristallisation dans l'eau

séché sous vide phosphorique à 100°C

	% C	% N	% H
C	51,76	2,35	5,40
T	51,68	2,52	5,60

Hydrolyse de l'acide cyano-1 naphtalènesulfonique-2

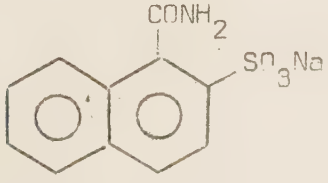
L'hydrolyse se fait en 2 étapes



L'hydrolyse par une solution d'alcali, ne permet d'accéder qu'à l'acide amido-1 naphtalènesulfonique-2 ; alors que l'hydrolyse par une solution d'acide sulfurique permet de préparer l'acide carboxy-1 naphtalènesulfonique-2.

a - Hydrolyse par une base : (12)

Dans une capsule en nickel, on introduit 50 g. de l'acide cyano-1 naphtalènesulfonique-2 et 200 cm3 de soude à 30%. On porte à ébullition tout en maintenant le niveau constant par addition d'eau. Au début de la réaction il se dégage un peu d'ammoniac, (le papier jaune ρ devient rouge). Rapidement le dégagement d'ammoniac cesse. On poursuit cependant l'hydrolyse une heure, on refroidit et on filtre. On obtient un produit orangé que l'on cristallise dans l'eau. L'analyse montre qu'il s'est formé, non pas de l'acide carboxy-1 naphtalènesulfonique-2, mais de l'acide carbonamido-1 naphtalènesulfonique-2



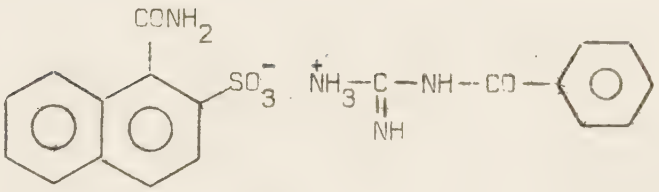
$C_{11}H_8NO_4SNa$ PM = 273 g.

poudre orange

séché sous vide phosphorique à 153°C

	% C	% N	% H
C $_{}$ 0,5 H_2O	46,60	4,96	3,20
T	46,27	4,84	3,08

Le sel de benzoyguanidinium confirme qu'il s'est formé un monoacide



$C_{19}H_{18}O_5N_4S$ = 414g.

cristaux blancs

séchés sous vide phosphorique à 153°C

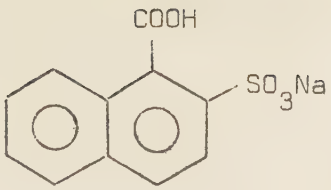
F = 256°C

	% C	% N	% H
C	55,00	I3,50	4,35
T	54,60	I3,48	4,I4

b - hydrolyse par l'acide sulfurique.

Dans un ballon muni d'un réfrigérant, 5,0 g. d'acide cyano-1 naphtalènesulfonique-2 sont mis en suspension dans 50 cm3 d'acide sulfurique à 30%. On porte à reflux. Le dérivé cyané se dissout totalement. On suit la réaction par chromatographie sur papier. Après dix heures de reflux la solution devient rose et les chromatogrammes montrent que le dérivé cyané a totalement disparu, pour donner l'acide carbonamido-1 naphtalènesulfonique-2. Peu à peu la bande de fluorescence de celui-ci disparaît, pour donner une raie de fluorescence bleue. Après 10-12 jours de reflux, cette dernière raie est très intense, mais la première subsiste légèrement. Si on poursuit l'hydrolyse quelques jours, leurs intensités respectives ne varient pratiquement plus.

La solution d'hydrolyse est traitée à ébullition une heure par le charbon décolorant, et filtrée. Le filtrat est refroidi doucement jusqu'à température ambiante, puis au bain de glace. Après six heures environ, il apparaît un précipité blanc, volumineux, qu'on laisse reposer 12 heures à 0°C. Ce précipité est filtré, lavé à l'eau glacé.



$C_{11}H_7O_5SNa$ = 274 g.

Recristallisation dans l'eau

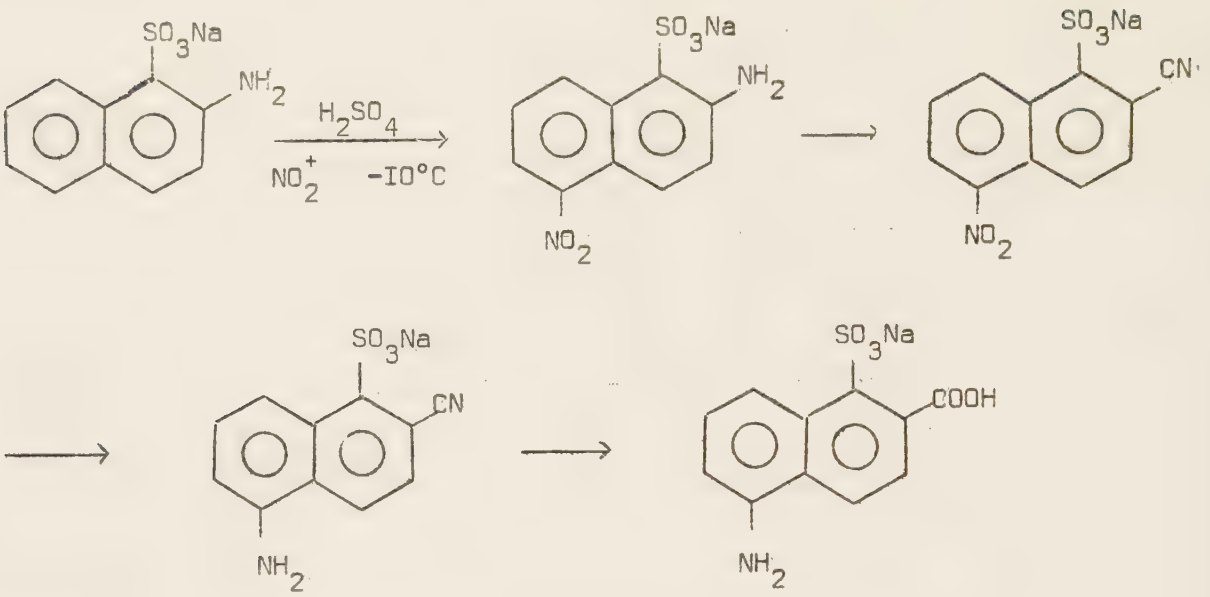
poudre blanche

fluorescence bleue

	% C	% H
$C_{11}H_7O_5SNa$ $0,5\ H_2O$	46,75	2,72
T	46,53	2,94

ACIDE CARBOXY-2 AMINO-5 NAPHTALENESULFONIQUE-1

Principe

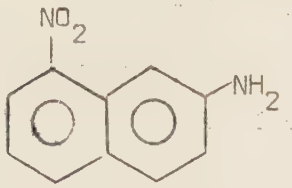


Nitration de l'acide amino-2 naphtalènesulfonique-1 (13-14)

1685 g. d'acide sulfurique à 96% sont refroidis à - 5°C environ. Sous agitation on ajoute, en une dizaine de minutes, 89,2 g. d'acide amino-2 naphtalènesulfonique-1 (acide Tobias), à cette température, jusqu'à ce que le mélange soit homogène. On y ajoute alors peu à peu, en 15 minutes environ 40,4 g. de nitrate de potassium finement broyé, tout en maintenant l'agitation. La solution devient plus fluide et sa couleur passe du gris à l'orange très foncé. Le mélange réactionnel est agité une heure entre - 10°C et - 20°C, puis on le laisse revenir à température ambiante. L'agitation est maintenue 5 heures environ à cette température. Le mélange de nitration est alors coulé sur 2000 à 3000 g. de glace, sous agitation. On laisse la température revenir à 20°C, et on sature le mélange avec du chlorure de sodium et laisse reposer une nuit. On filtre : le précipité est constitué d'un mélange d'acide amino-2 nitro-5 naphtalènesulfonique-1 et de nitro-8 naphtylamine-2. Ce précipité est dissous sous agitation dans un excès d'une solution de soude à 10%. Le nitro-8 naphtylamine-2, insoluble en milieu alcalin, est filtré, lavé à l'eau et séché.

Le filtrat et les eaux de lavage sont traitées 30 minutes à ébullition avec du charbon décolorant. Le filtrat, refroidi à 0°C, est acidifié doucement avec de l'acide chlorhydrique dilué, jusqu'à virage du papier Rouge Congo. L'acide amino-2 nitro-5 naphtalènesulfonique-1 précipite. Il est filtré après un repos de 4 heures à 0°C, lavé à l'eau et séché.

On obtient 55 g. de nitro-8 naphtylamine-2 (R = 72%) et 25 g. d'acide amino-2 nitro-5 naphtalènesulfonique-1 (R = 23 %).

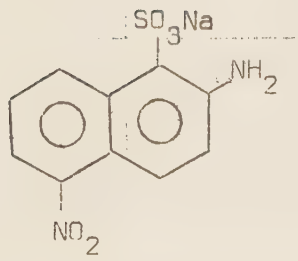


$C_{10}H_8N_2O_2$ = 188 g

F = 103°C

cristaux rouges foncés, séchés sous vide phosphorique à température ordinaire

	% C	% N	% H
C I/4H_2O	62,20	I4,57	4,42
T	6I,84	I4,5I	4,I4



$C_{10}H_8N_2O_5S$ = 268 g.

poudre beige séchée sous vide phosphorique à 62°C

	% C	% N	% H
C I H_2O	4I,9	9,80	3,50
T	42,46	9,22	3,37

Acide cyano-2 nitro-5 naphtalènesulfonique-1

58 g. (0,2 mole) d'acide Tobias nitré sont mis en suspension dans 400 cm3 d'eau, auxquels on ajoute une solution de soude à 30% jusqu'à virage du papier jaune β.

On ajoute à cette solution de dérivé aminé 40 cm3 de nitrite de sodium à 50% sous agitation.

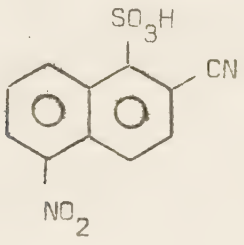
Cette solution est coulée goutte à goutte dans 200 cm3 d'HCL refroidi à - 5, - 10°C sous agitation en une heure.

Le diazo rouge précipite. On sale à saturation par NaCL, et on continue d'agiter 30 minutes à - 5°C

Le diazoïque est filtré, lavé avec une solution saturée de NaCL, jusqu'à disparition de l'acidité et du nitrite dans les eaux de lavage.

Le diazoïque est introduit petit à petit dans une solution de cyanure double de cuivre et de sodium à 40°C (obtenue à partir de 56 g de $CuSO_4,5H_2O$ dans 600 cm3 d'eau et d cyanure de sodium.)

La précipitation du dérivé cyané se fait dans le mélange réactionnel. On le recristallise dans le mélange eau-alcool 20-80



$C_{11}H_6N_2O_5S$ = 278 g

R = 45%

poudre jaune vif

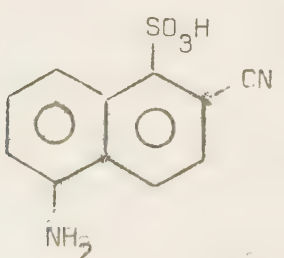
	% C	% N	% H
C 1,5 H_2O	43,20	9,18	2,95
T	43,18	8,83	2,35

Acide amino-1 cyano-6 naphtalènesulfonique-1

La réduction de la fonction nitro peut se faire :

- par la méthode Béchamp (Fe/HCL)
- par le sulfate ferreux en milieu ammoniacal.

Dans les deux cas, nous obtenons un produit identique. L'acide est précipité par addition d'acide chlorhydrique, filtré, lavé avec un peu d'eau froide :



$C_{11}H_8N_2O_3S$ = 270 g

recristallisation dans l'eau

poudre blanche

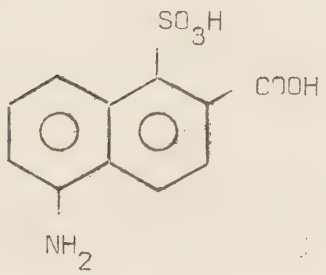
séchée sous vide phosphorique à 62°C

fluorescence bleue

	% C	% N	% H
C 0,5 H_2O	51,40	10,90	3,50
T	52,59	10,59	3,56

Acide amino-5 carboxy-2 naphtalènesulfonique-1

L'hydrolyse par une solution de soude à reflux, même concentrée, ne permettant que d'obtenir le dérivé amide, nous avons fait une hydrolyse par une solution de soude à 20% à l'autoclave, à 160, 170°C



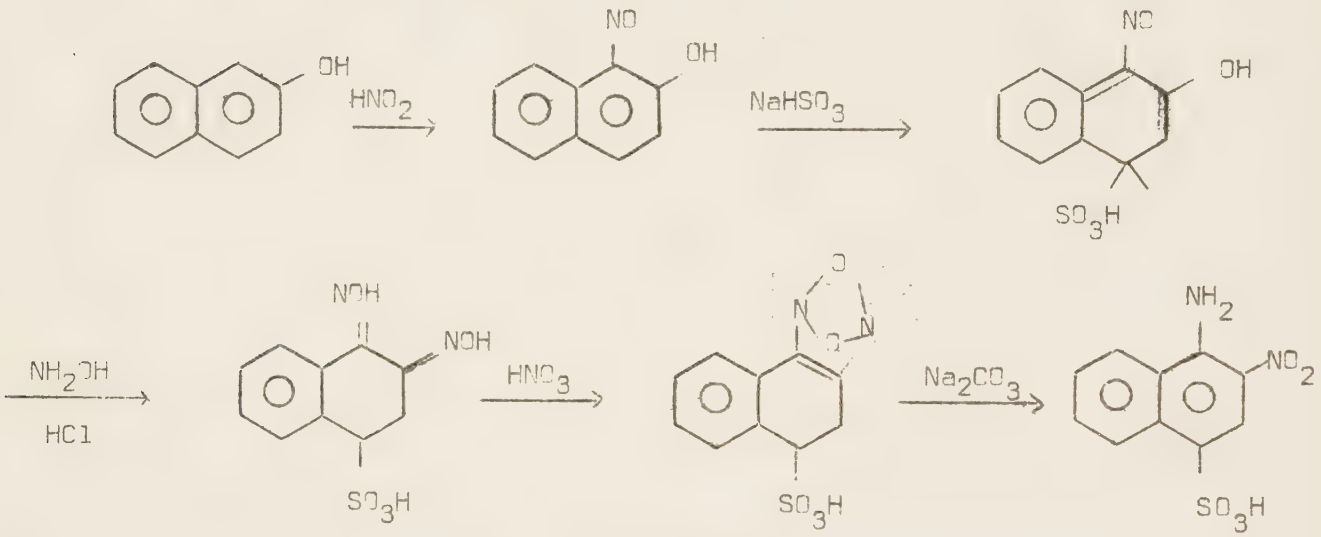
pendant une heure. A l'ouverture de l'autoclave on perçoit une odeur d'ammoniac. Après traitement au charbon actif, la solution est concentrée presque à sec. Les différentes méthodes de purification utilisées (recristallisation, chromatographie) ne nous ont pas permis d'obtenir un produit de pureté convenable, bien que le spectre infrarouge du produit obtenu soit en accord avec la structure proposée ci-contre, et que les chromatogrammes ne montrent qu'une seule raie de fluorescence.

PREPARATION DE L'ACIDE AMINO-3 CARBOXY-4 NAPHTALENESULFONIQUE-1

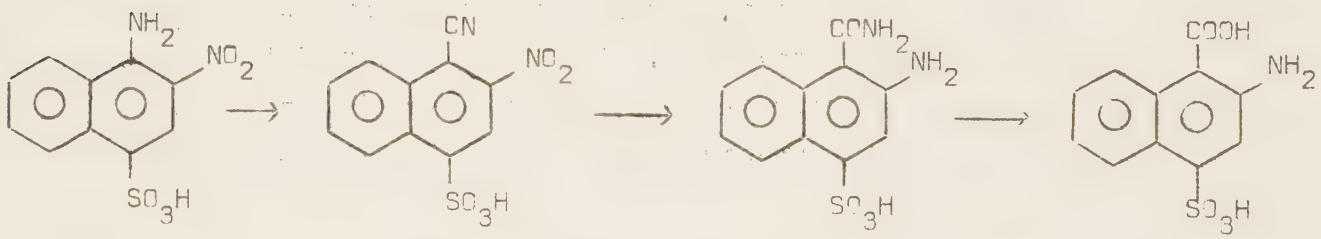
Principe

On prépare l'acide amino-4 nitro-3 naphtalènesulfonique-1 selon la méthode de Bogdanov (15). Celui-ci est traité selon la méthode déjà appliquée aux produits du même type précédemment obtenus.

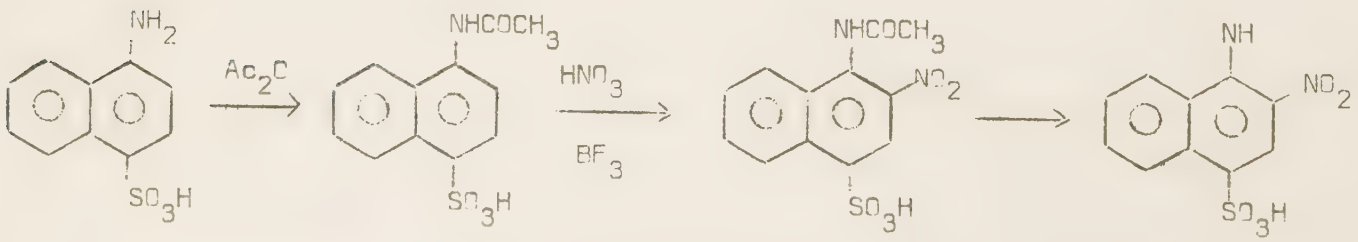
Selon Bogdanov, on peut l'obtenir par le processus suivant :



Celui-ci est traité de la manière suivante :



Il est à noter que nous avons essayé de préparer l'acide nitro-3 amino-4 naphtalènesulfonique-1 selon la méthode décrite par Ward et Pearson (88)

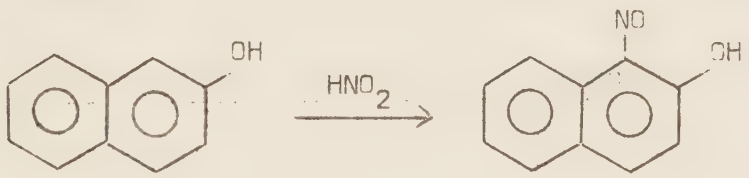


L'acide acétylamino-4 naphtalènesulfonique-1 est nitré dans un mélange acide acétique-trifluorure de bore, par l'acide nitrique concentré (d = 1,50) à une température voisine de 75°C. Cependant quelle que

soit la température, celle-ci devant être maintenue le plus près possible de 75°C selon ces auteurs, il y a formation de nombreux sous-produits. Il en résulte qu'il est très difficile d'obtenir l'acide nitro-3 acétylamino-4 naphtalènesulfonique-1 avec une pureté et un rendement satisfaisants.

D'autre part la désacétylation du groupement acétylamino (par une solution de soude, d'acide sulfurique ou d'acide chlorhydrique) a semblé très difficile et a conduit à des composés non identifiés.

1 nitroso 2 naphtol. (16)



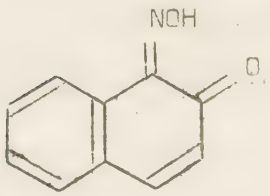
Dans un ballon rond polytubulé de 6 litres muni d'une agitation mécanique efficace, on introduit 200 g. de β naphtol technique (soit 1,43 mole) dissouts dans une solution chaude de 56 g. de soude dans 2000 cm3 d'eau. L'ensemble est refroidi à 0°C au moyen d'un mélange glace-sel. On ajoute sous agitation à cette température 110 g. de nitrite de sodium dissouts dans 400 cm3 d'eau.

On ajoute alors goutte à goutte 440 g. d'acide sulfurique d = 1,32 (soit 1,84 mole) par l'intermédiaire d'une ampoule à brome, à une vitesse telle que la température se stabilise à 0°C environ (pour cela il est nécessaire de temps en temps d'ajouter quelques morceaux de glace).

Le dérivé nitroso précipite au fur et à mesure de sa formation. Après introduction de l'acide sulfurique, le mélange doit donner une réaction acide avec le papier Rouge Congo. Celui-ci est agité vigoureusement une heure et demie à 0°C environ. Le nitroso β naphtol est alors filtré, et lavé abondamment à l'eau jusqu'à disparition de l'acidité dans les eaux de lavage (12 à 15 litres d'eau sont nécessaires). On obtient une pâte de couleur jaune vif.

Le composé bisulfitique doit être préparé avec le nitroso naphtol encore humide. En effet par séchage, ou par extraction au Soxhlet par la ligroine et recristallisation dans ce solvant, on obtient un produit cristallisant en paillettes rouge foncé, ayant un point de fusion de 107°C (litt. 106°C), ne donnant plus de composé bisulfitique

avec une solution de bisulfite de sodium.



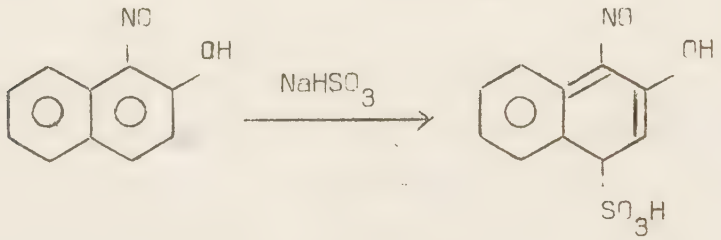
$C_{10}H_7NO_2$ = 173 g.

cristaux allongés rouges

F = 107°C (litt. 106°C)

	% C	% N	% H
C	69,30	8,08	4,04
T	69,47	7,51	4,10

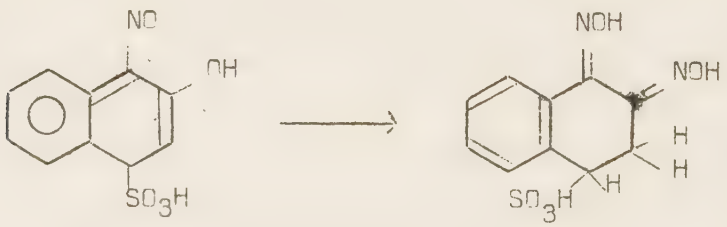
Composé bisulfitique de α nitroso β naphtol



Le nitroso β naphtol brut encore humide est empâté dans 500 cm3 d'eau froide. On ajoute à cette pâte 500 g. d'une solution de bisulfite de sodium à 30 %. Le nitroso β naphtol se solubilise peu à peu, en dix minutes environ, pour donner une solution brun foncé. Celle-ci est filtrée pour éliminer les quelques insolubles.

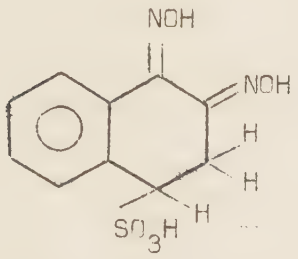
Le composé bisulfitique n'est pas isolé.

Composé bisulfitique du 1,2-naphtoquinone dioxime.



On rajoute au filtrat précédent 280 g. d'acétate de sodium cristallisé et 120 g. de chlorhydrate d'hydroxylamine (soit un léger excès). Après dissolution de ces produits la solution est portée à ébullition pendant 30 minutes (la formation de la dioxime se fait dès la température ordinaire, avec une vitesse lente cependant).

L'ensemble est alors refroidi au bain de glace et est filtré à froid. Le filtrat, par acidification chlorhydrique à pH = 2 (virage du papier Rouge Congo) laisse précipiter un produit brun foncé, qui est filtré, recristallisé dans l'eau, et séché à l'étuve à 40°C.
R = 40 % (par rapport au β naphtol)



recristallisation dans l'eau
microcristaux jaune vif
séché sous vide phosphorique à température ordinaire
$C_{10}H_{10}N_2O_5S$ = 270 g.

	% C	% N	% H
C 2 H_2O	39,28	9,12	4,57
T	39,67	8,96	4,23

Pour la suite des opérations, il n'est pas nécessaire d'isoler la dioxime ; cependant l'oxydation par l'acide nitrique est plus commode, en partant de la dioxime pure.

Composé bisulfitique du naphtofuroxanne :

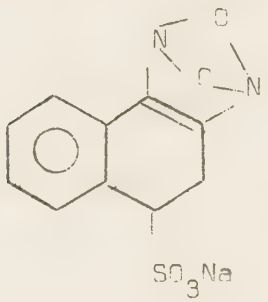
La dioxime peut être oxydée par l'acide nitrique, l'acide nitreux, ou par l'eau oxygénée.

Nous avons choisi l'oxydation nitrique.

150 g. de dioxime et 31,5 g de carbonate de sodium cristallisé sont dissoutsdans 1400 cm3 d'eau. On ajoute doucement 440 cm3 d'acide nitrique à 80%. La réaction est exothermique, la température s'élevant à 50°C environ.

Le mélange est chauffé, sous agitation à 95-90°C, et maintenu à cette température pendant 50 minutes. Dès 50°C il y a dégagement d'oxydes d'azote, et apparition de l'odeur caractéristique du naphtofuroxanne. La solution filtrée est salée à 20 g/100 cm3. (soit 350g de chlorure de sodium). Par refroidissement au bain de glace, le composé bisulfitique du naphtofuroxanne précipite en plaquettes.

Après un repos de deux heures au bain de glace, il est filtré, lavé à l'eau et au méthanol, et séché à température ordinaire.



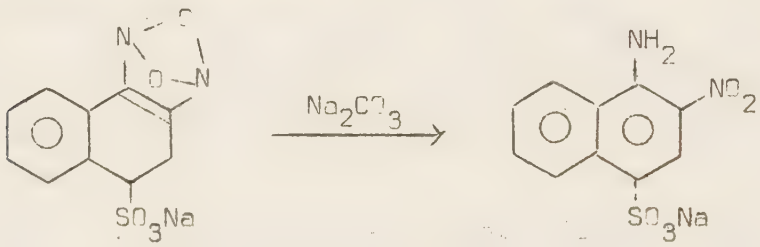
SO_3Na

R = 70% (par rapport à la dioxime)
recristallisation dans l'eau
plaquettes blanches

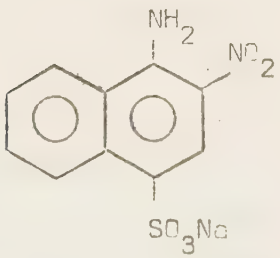
séché sous vide phosphorique à température ambiante.
$C_{10}H_7N_2O_5SNa$ = 290 g

	% C	% N	% H
C	41,67	9,72	4,73
T	41,25	9,68	2,32

Acide nitro-3 amino-4 naphtalènesulfonique -1



130 g. de sel de sodium du composé bisulfite du naphtofuroxanne sont introduits dans 950 cm3 d'une solution bouillante de carbonate de sodium à 1%. Après 10 minutes d'ébullition, la solution est filtrée. Le filtrat est salé avec du chlorure de sodium (20% en volume soit environ 200 g.) Le sel de sodium de l'acide nitro-3 amino-4 naphtalène-sulfonique-1 précipite en plaquettes oranges. Il est filtré après un repos d'une heure au bain de glace. Il est filtré, lavé à l'eau, au méthanol puis à l'éther.



R = 80%
Recristallisation dans l'eau
$C_{10}H_7N_2O_5SNa$ = 290 g
plaquettes oranges, séché à 62°C sous vide phosphorique

	% C	% N	% H
C 1 H_2O	30,20	9,13	2,93
T	39,60	9,01	3,30

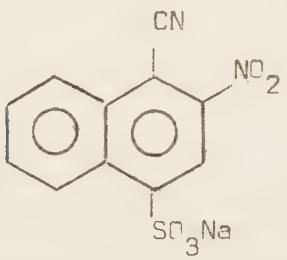
Cet acide nitro-3 amino-4 naphtalènesulfonique-1 a servi de produit de départ à la préparation de l'acide amino-3 naphtalènesulfonique-1 ainsi que de ses dérivés : amino-3 naphtalènesulfonamide-1, acétylamino-3 naphtalènesulfonamide-2 (17)

L'acide nitro-3 amino-4 naphtalènesulfonique-1 est diazoté (voir infra) Le dérivé diazoïque est filtré, lavé abondamment à l'eau froide saturée en chlorure de sodium, puis à l'alcool à 0°C, puis à l'alcool absolu à ébullition. On observe un vif dégagement d'azote, ainsi que la solubilisation du dérivé diazoïque, pour donner une solution rouge. Parallèlement, il y a formation d'éthanal. L'ébullition de la solution alcoolique est poursuivie une heure, et l'alcool est évaporé au bain de sable, jusqu'à obtention d'un pâte rouge très visqueuse.

l'acide nitro-3 naphtalènesulfonique-1 n'est pas isolé.

Acide nitro-3 cyano-4 naphtalènesulfonique-1

L'acide nitro-3 amino-4 naphtalènesulfonique-1 donne par diazotation indirecte à 0°C un composé diazoïque jaune vif. Par réaction de Sandmeyer de ce diazoïque sur une solution de cyanure double de cuivre et de sodium à 60°C, on obtient le dérivé cyané correspondant. Celui-ci précipite dans le mélange réactionnel. Il est filtré après refroidissement de la solution



R = 79 %

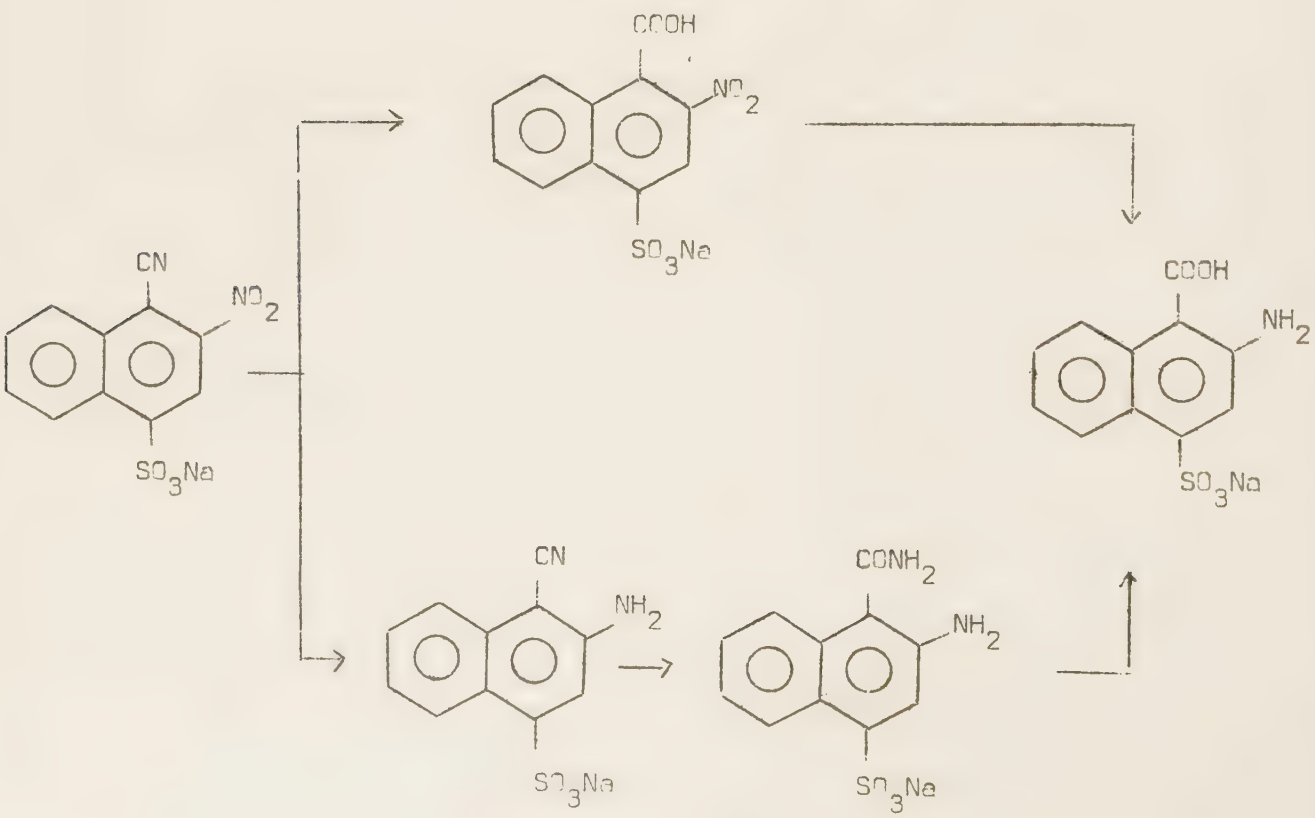
$C_{11}H_5N_2O_5SNa$ = 300 g.

recristallisé dans l'eau

microcristaux jaune orange

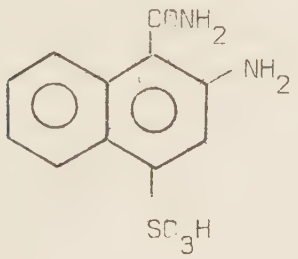
	% C	% N	% H
C 1,75 H_2O	39,80	8,44	2,58
T	39,84	8,62	2,49

La préparation de l'acide amino-3 carboxy-4 naphtalènesulfonique-1 a été réalisée par les deux voies suivantes :



Acide amino-3 amido-4 naphtalènesulfonique-1

La réduction du dérivé nitré par le sulfate ferreux en milieu ammoniacal à chaud conduit au dérivé aminé et amidé, qui est précipité par passage en milieu acide chlothydrique.



R = 44 %

$C_{11}H_{10}N_2O_4S$ = 266 g.

Recristallisation dans l'eau

fluorescence bleue intense

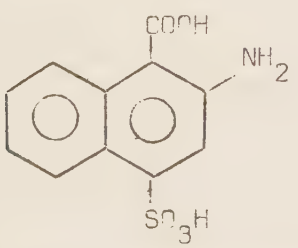
poudre blanche

	% C	% N	% H
C 0,5 H_2O	47,95	10,02	3,95
T	48,18	10,05	4,15

Acide amino-3 carboxy-4 naphtalènesulfonique-1

Le dérivé amidé (500 mg.) ne s'hydrolysant pas par la soude à reflux (10 cm3 de soude à 10%), nous l'avons traité par la soude à 30% à l'autoclave à 150°C (pression : 5 Kg/cm2 environ) pendant deux heures.

A l'ouverture de l'autoclave on observe une odeur d'ammoniac. L'acide est précipité à froid par passage en milieu acide chlorhydrique après traitement au charbon actif..



R = 55%

poudre blanche

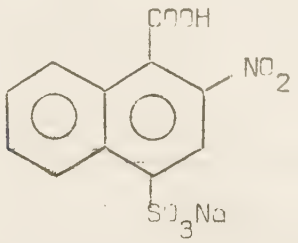
$C_{11}H_9NO_5S$ = 267 g.

fluorescence bleue violette

	% C	% N	% H
C 0,25 H_2O	48,55	5,15	3,31
T	48,23	5,91	3,56

Acide nitro-3 carboxy-4 naphtalènesulfonique-1

5,0 g. d'acide nitro-3 cyano-4 naphtalènesulfonique-1 sont dissouts et mis à reflux deux heures avec 50 cm3 d'une solution de soude à 10%. Celle-ci est traitée au charbon actif, et filtrée. Le filtrat refroidi est acidifié par de l'acide chlorhydrique jusqu'à virage du papier Rouge Congo. L'acide nitro-3 carboxy-4 naphtalènesulfonique-1 qui a précipité est filtré, lavé à l'eau, l'éthanol puis à l'éther.



R = 65%

$C_{11}H_6NO_7SNa$ = 319 g.

Poudre jaune vif

Recristallisation dans l'eau

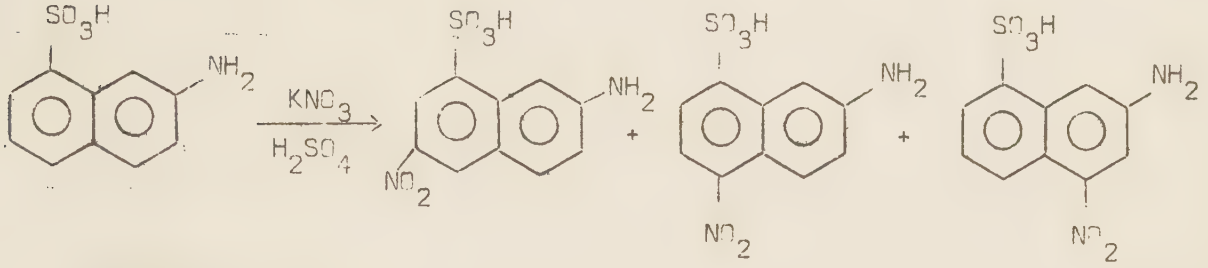
	% C	% N	% H
C 1,5 H_2O	38,18	4,04	2,60
T	38,38	3,94	2,63

Acide amino-3 carboxy-4 naphtalènesulfonique-1

La réduction du groupement nitré est faite par le sulfate ferreux en milieu ammoniacal. Elle est très rapide (10 minutes environ). On obtient comme précédemment l'acide amino-3 carboxy-4 naphtalènesulfonique-1.

NITRATION DE L'ACIDE AMINO-7 NAPHTALENESULFONIQUE-1

La nitration de cet acide par le nitrate de potassium dans l'acide sulfurique, entre - 10°C et 0°C, permet d'accéder aux dérivés mono nitrés en 3,4 et 5. Ceux-ci peuvent être séparés par suite des différences de solubilité entre leurs sels de magnésium et de zinc (18)



Nitration :

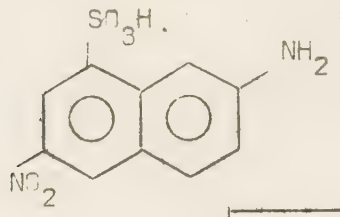
74,3 g (soit 1/3 mole) d'acide amino-7 naphtalènesulfonique-1 à 98,4 % de pureté (d'origine BAYER), en poudre sont introduits à température ordinaire dans 800 cm3 d'acide sulfurique à 96%, par petites portions, de façon à former en fin d'introduction une pâte fine. Cette pâte fine est refroidie à une température comprise entre - 10°C et 0°C. Sous agitation on introduit 34 g de nitrate de potassium en poudre très fine, en trente minutes environ. Rapidement on obtient une solution marron foncé. On agite 4 heures à une température voisine de 0°C. On filtre sur fritté pour éliminer les quelques insolubles.

Le filtrat de couleur brun foncé est coulé sur 2500 g de glace sous agitation. Il se forme un précipité jaune très abondant, qu'on laisse reposer 12 heures à 0°C. Ce précipité est filtré, lavé à l'eau, à l'alcool, puis à l'éther, jusqu'à ce que le filtrat soit jaune clair. Le gâteau est repris par 900 cm3 d'eau à 90°C, et sous agitation on ajoute du carbonate de magnésium, jusqu'à léger excès de carbonate. Le Filtrat orange foncé, après un repos d'une nuit à 0°C, donne des aiguilles orangées. On filtre et lave à l'eau (filtrat A).

Le gâteau encore humide est dissout dans un litre d'eau chaude. On y ajoute 20 cm3 d'acide chlorhydrique concentré. Après refroidissement et repos, le précipité rose brun est filtré, lavé à l'eau, à l'alcool puis à l'éther,

On obtient ainsi l'acide nitro-3 amino-7 naphtalènesulfonique-1. Il est purifié par dissolution dans une solution de carbonate

de sodium à 10%, traitement au charbon actif, et précipitation à froid de l'acide par l'acide chlorhydrique.



. poudre jaune vif : R = 33 %

$C_{10}H_8N_2O_5S$ = 268 g

	% C	% N	% H
C	44,75	10,25	2,08
T	44,71	9,84	3,48

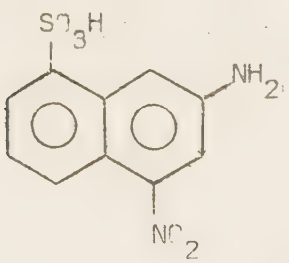
On ajoute à chaud au filtrat A (qui ne donne plus de précipité par addition de chlorure de magnésium), une solution de 30g de chlorure de zinc dans 60 cm3 d'eau. Il y a précipitation immédiate à chaud de paillettes rouges. On refroidit, laisse reposer une nuit à 0°. filtre et lave à l'eau chaude.

Soit B ce filtrat.

Le gâteau encore humide est dissout dans 250 cm3 d'eau et 75 cm3 de soude 2N, à chaud. Le carbonate de zinc qui a précipité est filtré et lavé à l'eau bouillante. Le filtrat à nouveau chauffé, est acidifié par 20 cm3 d'acide chlorhydrique concentré. Le précipité qui s'est formé est filtré après un repos de 4 heures à 0°C.

Le sel de sodium de l'acide amino-7 nitro-5 naphtalènesulfonique-1 est purifié par recristallisation dans l'eau.

L'acide libre est précipité par passage en milieu acide chlorhydrique.

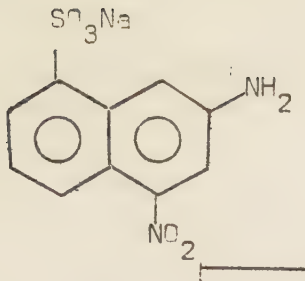


R = 33 %

poudre couleur sable

$C_{10}H_8N_2O_5S$ = 268 g

	% C	% N	% H
C 0,25 H_2O	43,08	10,03	3,12
T	43,26	10,09	3,18



$C_{10}H_7N_2O_5SNa$ = 290 g

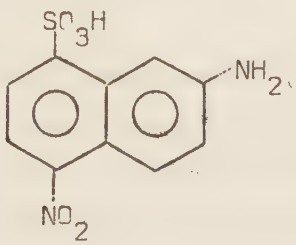
microcristaux orange rouge

	% C	% N	% H
C 1,5 H_2O	37,95	8,84	3,16
T	37,85	8,30	3,02

Le filtrat B (environ 1000 cm3), est acidifié par 20 cm3 d'acide chlorhydrique concentré. Le précipité qui se forme est filtré après un repos de plusieurs heures à 0°C, et lavé à l'eau.

Le gâteau encore humide est dissout à chaud dans une solution de 6,4g de carbonate de potassium dans 200 cm3 d'eau. Après filtration de la solution, le sel de potassium de l'acide nitro-4amino-7 naphtalènesulfonique-1 précipite par refroidissement dans le filtrat. Il est filtré après un repos de douze heures à 0°C, lavé à l'eau, l'alcool puis l'éther.

L'acide libre est obtenu par passage en milieu acide chlorhydrique.



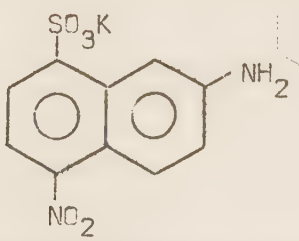
R = 25%

poudre beige

séché à 62°C sous vide phosphorique.

$C_{11}H_8N_2O_5S$ = 268 g.

	% C	% N	% H
C 0,25 H_2O	43,98	10,05	3,12
T	43,98	10,08	2,96

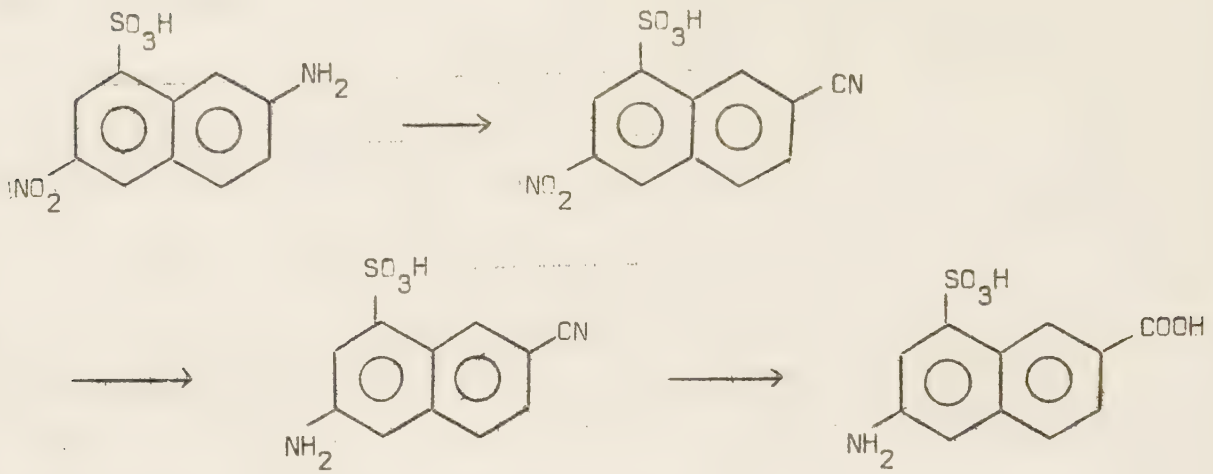


microcristaux rouges

séché à 100°C sous vide phosphorique. $C_{10}H_7N_2O_5SK$ = 306 g.

	% C	% N	% H
C	39,20	9,15	2,29
T	40,28	8,93	2,61

ACIDE AMINO-3 CARBOXY-7 NAPHTALENESULFONIQUE-1



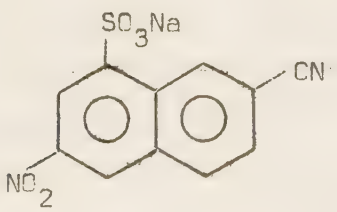
Acide nitro-3 cyano-7 naphtalènesulfonique-1

25,3 g. d'acide nitro-5 amino-7 naphtalènesulfonique-1 sont mis en suspension dans 300 cm3 d'eau à laquelle on ajoute de la soude jusqu'à virage du papier jaune ℞. On ajoute alors une solution de 12 g. de nitrite de sodium dans 50 cm3 d'eau. (on obtient une suspension très fine de dérivé aminé).

L'ensemble est coulé goutte à goutte dans 40 cm3 d'acide chlorhydrique à 0°C.

Le diazoïque, de couleur saumon, précipite au fur et à mesure de sa formation. Il est filtré, lavé avec de l'eau glacée saturée en chlorure de sodium. Il est introduit dans une solution de cyanure double de cuivre et de sodium à 60°C (obtenu à partir de 28 g de $CuSO_4,5H_2O$)

Le dérivé cyané précipite lors de sa formation. Après refroidissement à température ambiante, il est filtré et recristallisé dans l'eau.



$C_{11}H_5N_2O_5SNa$ = 300 g

microcristaux beige rosé

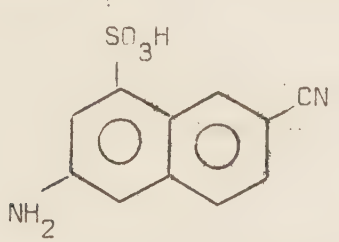
	% C	% N	% H
C	44,00	9,35	1,67
T	44,57	9,40	2,15

Acide amino-3 cyano-7 naphtalènesulfonique-1

La réduction du dérivé nitré (10,0g) est faite en milieu ammoniacal par le sulfate ferreux à pH 12-13.

La réduction est très rapide (5 minutes environ)

Après traitement au charbon actif et filtration, l'acide est précipité par acidification chlorhydrique à froid. Il est purifié par dissolution en milieu sodique et précipitation par l'acide chlorhydrique jusqu'à obtention d'un produit chromatographiquement pur.



R = 27 %

poudre blanche

$C_{11}H_8N_2O_3S$ = 248g

séché à 62°C sous vide phosphorique

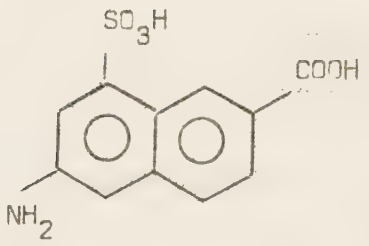
fluorescence violette (Na_2CO_3)

	% C	% N	% H
C	52,22	11,08	3,56
T	52,04	10,83	3,56

Acide amino-3 carboxy-7 naphtalènesulfonique-1

Le dérivé cyané (1,00g) est hydrolysé par 10 cm3 de soude à 10 %, dans un creuset en nickel, à ébullition, tout en maintenant le niveau constant. Le mélange réactionnel est alors ramené à un pH voisin de la neutralité par addition d'acide chlorhydrique, et traité au charbon actif.

Le filtrat refroidi à 0°C, est acidifié par de l'acide chlorhydrique. L'acide amino-3 carboxy-7 naphtalènesulfonique-1 qui a précipité est filtré et purifié de la même manière que le dérivé cyané correspondant jusqu'à ce que son chromatogramme ne présente qu'une seule raie.

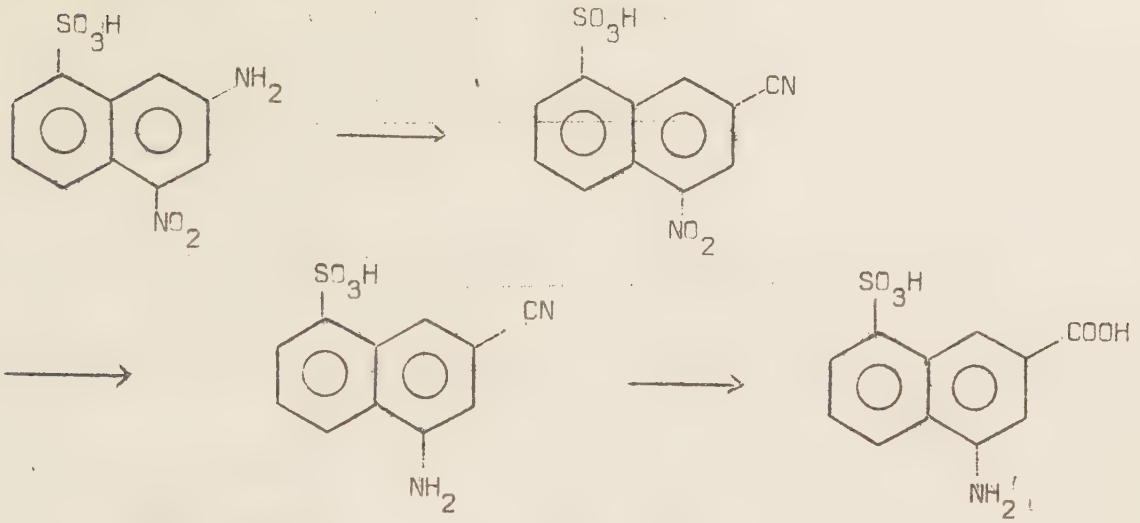


$C_{11}H_9NO_5S$ = 267 g.

poudre blanche, fluorescence bleue intense (Na_2CO_3)

	% C	% N	% H
C	49,40	5,22	3,37
T	48,67	4,96	3,61

ACIDE AMINO-5 CARBOXY-7 NAPHTALENESULFONIQUE-1

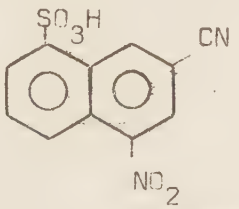


Acide nitro-5 cyano-7 naphtalènesulfonique-1

Il est obtenu comme précédemment à partir de 27g d'acide nitro-5 amino-7 naphtalènesulfonique-1

Le dérivé diazoïque est de couleur rouge brique

Le dérivé cyané précipite dans la solution de cyanuration. Il est filtré à froid et recristallisé dans l'eau.



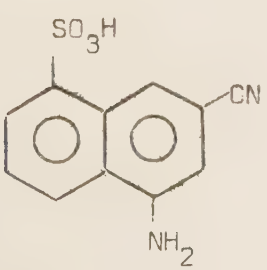
poudre rouge brique

$C_{11}H_6N_2O_5S$ = 278

	% C	% N	% H
C	44,60	9,46	2,70
T	44,51	9,02	2,04

Acide amino-5 cyano-7 naphtalénesulfonique-1

La réduction du groupe NO_2 est réalisée en milieu ammoniacal par le sulfate ferreux



poudre blanche, recristallisée dans l'eau.

$C_{11}H_8N_2O_3S$ = 248 g.

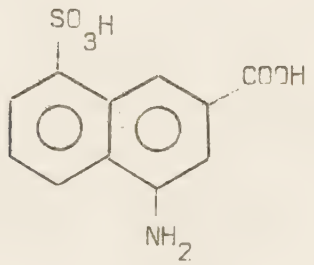
séché à 62°C sous vide phosphorique - fluorescence bleue

(Na_2CO_3)

	% C	% N	% H
C	52,22	11,10	3,36
T 0,25 H_2O	52,55	10,04	3,45

Acide amino-5 carboxy-7 naphtalènesulfonique-1

L'hydrolyse est réalisée par une solution de soude à 10 % à reflux



$C_{11}H_9NO_5S$ = 267 g.

Poudre blanche

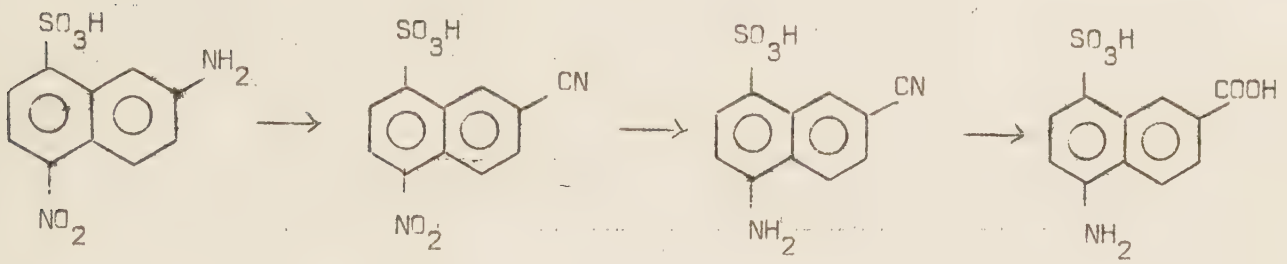
recristallisation dans l'eau

fluorescence bleue (Na_2CO_3)

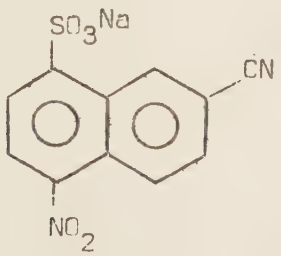
	% C	% N	% H
C	44,80	4,08	4,73
T 1,5 H_2O	45,15	3,57	4,62

ACIDE AMINO-4 CARBOXY-7 NAPHTALENESULFONIQUE-1

On opère de la même manière : réaction de Sandmeyer, réduction par le sulfate ferreux en milieu ammoniacal, hydrolyse par une solution sodique.



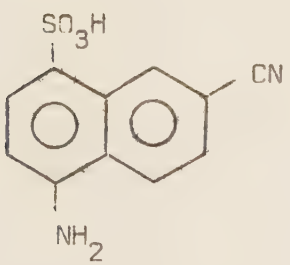
Acide nitro-4 cyano-7 naphtalènesulfonique-1



poudre marron brique
recristallisation dans l'eau
$C_{11}H_5N_2O_5SNa$ = 300 g.
séché à 62°C sous vide phosphorique

	% C	% H	% N
C	41,50	2,20	8,81
T 1 H_2O	41,99	2,35	8,13

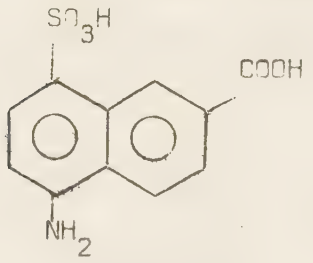
Acide amino-4 cyano-7 naphtalènesulfonique-1



$C_{11}H_8N_2O_3S$ = 248 g.
Poudre blanche
recristallisation dans l'eau
séché sous vide phosphorique à 62°C
fluorescence bleue (Na_2CO_3)

	% C	%H	% N
C	51,40	3,50	10,90
T 0,5 H_2O	51,90	3,76	10,82

Acide amino-4 carboxy-7 naphtalènesulfonique-1



$C_{11}H_9NO_5S$ = 267 g.

poudre blanche

recristallisation dans l'eau

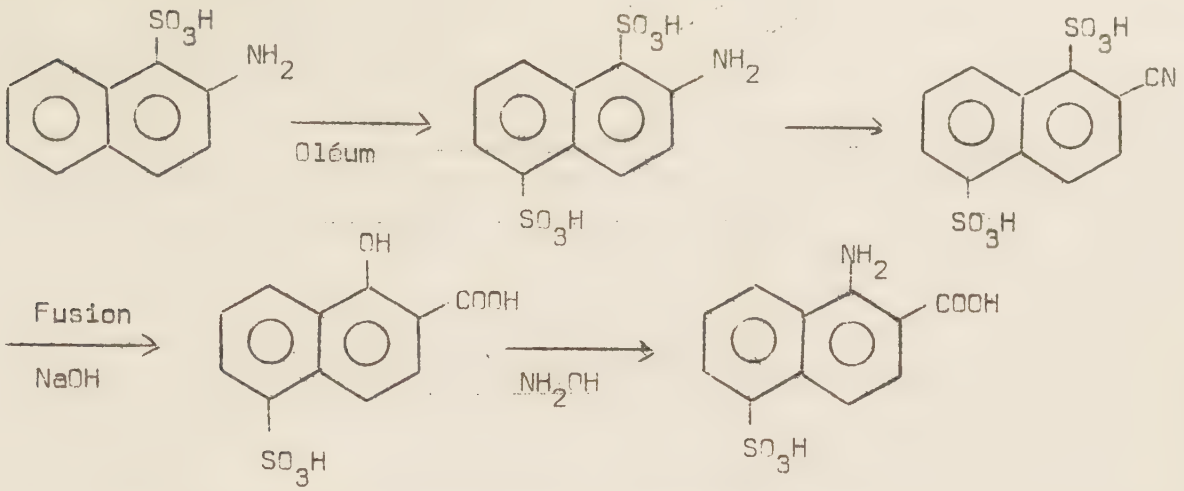
séché sous vide phosphorique à 62°C

fluorescence bleue (Na_2CO_3)

	% C	% H	% N
C	47,05	3,74	4,98
T 0,75 H_2O	47,16	3,71	4,66

PREPARATION DE L'ACIDE AMINO-5 CARBOXY-6 NAPHTALENESULFONIQUE-1

Principe



Préparation de l'acide amino-2 naphtalènedisulfonique-1,5 (19)

Dans un ballon de 1000 cm3 à deux tubulures, muni d'une agitation et d'un thermomètre, on introduit à 20°C, en trois heures 200 g. d'acide Tobias (acide amino-2 naphtalènesulfonique-1), dans 550 g. d'acide sulfurique monohydrate. L'empâtage est légèrement exothermique, le milieu réactionnel devenant épais.

On coule alors lentement, à température ambiante, 85 g. d'oléum à 65%. Le mélange est brassé 12 heures environ à cette température.

Le mélange de sulfonation est alors coulé sur de la glace, sans dépasser la température de + 5°C, (sinon il y a risque d'élimination du groupement sulfonique en ortho du groupement amino.)

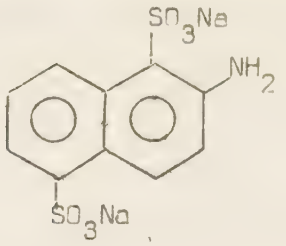
On neutralise, et alcalinise avec de la soude à 48° Be, jusqu'à virage du papier jaune Thiazol. (pH = 12,4 - 12,8)

Après avoir traité au charbon actif, on refroidit, sale à 20% du volume avec du chlorure de sodium.

Le sel disodique de l'acide amino-2 naphtalènedisulfonique-1,5 qui a précipité, est filtré à froid.

Afin d'éliminer les sels minéraux, on reprend le gâteau dans 1000 cm3 d'eau, à 30°C environ. On filtre et lave avec de l'éthanol à

40 % ; on recristallise dans l'eau. On sèche à l'étuve à 110°C.



R = 74 %

$C_{10}H_7NO_6S_2Na_2$ = 357 g

poudre blanche

fluorescence violette

	% C	% N	% H
C 2 H_2O	31,33	3,65	2,87
T	31,77	3,61	2,83

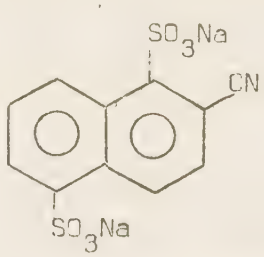
Acide cyano naphtalènedisulfonique-1,5

Diazotation : 190 g. d'acide amino-2 naphtalènedisulfonique-1,5 sel sodique sont empâtés dans 800 cm3 environ d'acide chlorhydrique à 15 % . La suspension refroidie à 0°C est diazotée en deux heures environ, par 40 g de nitrite de sodium dissouts dans 200 cm3 d'eau.

Réaction de SANDMEYER

Le composé diazoïque filtré essoré, lavé par de l'eau salée saturée à 0°C, est ajouté par petites portions à une solution à 60°C de cyanure double de sodium et de cuivre (obtenue en introduisant dans une solution de 88 g de cyanure de sodium dans 700 cm3 d'eau, 65 g de chlorure de cuivre $CuCl_2,2H_2O$). L'agitation est maintenue une heure à cette température.

Le cyanure cuivreux est précipité par de l'acide chlorhydrique concentré jusqu'au virage du papier Rouge Congo (pH = 5-2). Il est éliminé par filtration, à ébullition. L'acide cyano-2 naphtalènedisulfonique-1,5 précipite dans le filtrat refroidi et reposé une nuit. Il est filtré, lavé à l'éthanol, recristallisé dans l'eau, et séché à l'étuve à 110°C



R = 45 %

$C_{11}H_5NO_6S_2Na2$ = 357g

poudre blanche

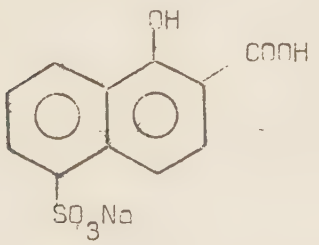
	% C	% N	% H
C 2 H_2O	33,50	3,56	2,29
T	33,70	3,50	2,26

Acide hydroxy-5 carboxy-6 naphtalènesulfonique-1

Dans un autoclave tournant en nickel on introduit 196 g d'acide cyano-2 naphtalènedisulfonique-1,5 sel de sodium,196 g de soude en pastilles,et 90 cm3 d'eau. Après avoir chauffé 19 heures à 190°C (pression = 12 Kg), la masse réactionnelle est extraite par 1500 cm3 d'eau bouillante. On refroidit à 0°C, on acidifie par l'acide chlorhydrique jusqu'à pH = 1

Le SO_2 est classé sous vide. Le précipité qui s'est formé est filtré, lavé avec de l'eau salée saturée pour éliminer l'acidité. Le gâteau est dissout dans le minimum d'une solution de carbonate de sodium à 10 %.

Après avoir traité au charbon actif cette solution est refroidie à 0°C, acidifiée par de l'acide chlorhydrique jusqu'à pH = 2 environ. L'acide hydroxy-5 carboxy-6 naphtalènesulfonique-1 qui a précipité, est filtré, lavé à l'éthanol. Il est recristallisé dans l'eau.



R = 22 %

$C_{11}H_7O_6SNa$ = 290 g

Fluorescence bleu ciel

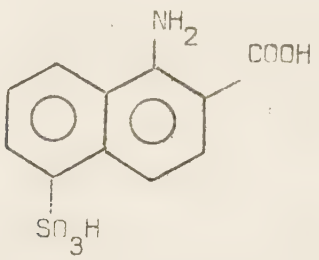
(Na_2CO_3)

	% C	% H
C 0,5 H_2O	44,15	2,68
T	44,21	2,76

Acide amino-5 carboxy-6 naphtalènesulfonique-1

2,00 g. d'acide hydroxy-5 carboxy-6 naphtalènesulfonique-1 en solution dans 10 cm3 d'ammoniaque concentré, sont introduits dans un autoclave de 12,5 cm3, ainsi que 2,5 g de sulfate ferreux cristallisé $FeSO_4$, 5 H_2O. Celui-ci est porté à 210°C environ grâce à un bain d'huile, pendant 13 heures.

Après refroidissement, le contenu de l'autoclave est versé dans un bécher ainsi que les eaux de lavage (25 cm3 environ). On ajoute 3 cm3 de soude à 10 % et on porte à ébullition le mélange, pour éliminer l'ammoniac, tout en maintenant le niveau constant. Après élimination de l'ammoniac, le mélange est traité au charbon actif.. Le filtrat, refroidi à 0°C, est acidifié par de l'acide chlorhydrique à 10 % jusqu'à réaction acide du papier Rouge Congo (pH = 2,5). L'acide qui a précipité est filtré. Il est recristallisé dans l'eau et séché à l'étuve à 110°C.



R = 25 %

$C_{11}H_9NO_5S$ = 267g

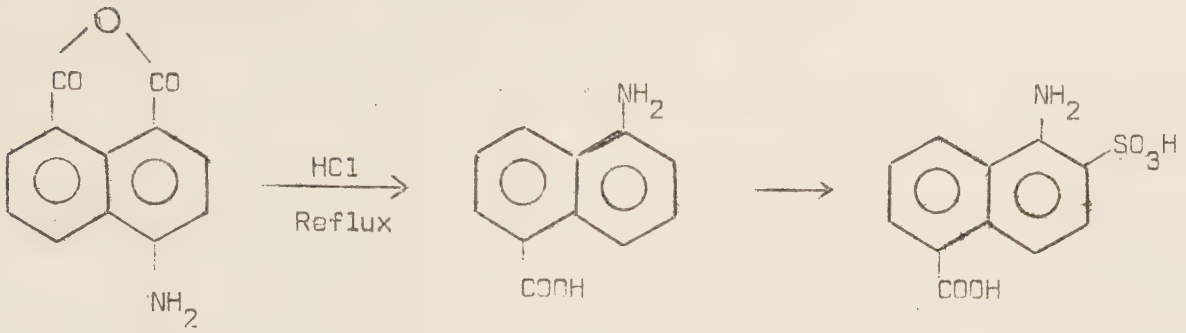
poudre blanche floconneuse

fluorescence verte (Na_2CO_3)

	% C	% N	% H
C	49,40	5,22	3,37
T	49,19	4,00	3,51

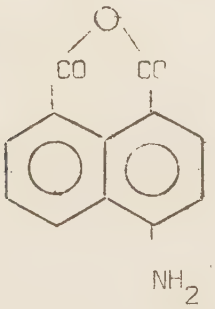
PREPARATION DE L'ACIDE AMINO-1 CARBOXY-5 NAPHTALENESULFONIQUE-2

Le schéma de préparation est le suivant :



1 - Purification de l'anhydride de l'acide amino-4 naphtalènedicarboxylique 1-8

On empâte dans 500 cm3 d'eau 100 g d'anhydride à 75 % de pureté. L'ensemble est chauffé à 60°C. On alcalinise avec de la potasse jusqu'à virage du jaune thiazole. Les insolubles sont filtrés en présence de carboraffine à ébullition. Le filtrat est acidifié par HCL sur Rouge Congo, et chauffé à ébullition 15 minutes, pour anhydriser l'acide dicarboxylique. On refroidit, filtre, sèche à l'air :



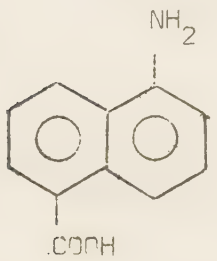
m = 58 g d'anhydride à 92 %
Recristallisation dans le nitrobenzène
$C_{12}H_7NO_3$ = 213 g

	% C	% N	% H
C	67,60	6,57	3,20
T	67,65	6,58	3,28

2 - Acide amino-1 naphtalènecarboxylique-5 (151)

30 g d'anhydride à 92 %, 150 cm3 d'eau et 300 cm3 d'HCL concentré sont introduits dans un ballon polytubulé, muni d'une agitation mécanique et d'un réfrigérant ascendant. On porte l'ensemble à reflux. La décarboxylation est suivie par chromatographie sur papier. Après 48 heures de reflux, on refroidit l'ensemble vers 80°C, et on filtre.

L'insoluble brun noir obtenu est extrait 30 minutes par 1200 cm3 d'eau bouillante, et filtré. Le filtrat après traitement au charbon actif est concentré jusqu'à début de précipitation à chaud ; on laisse refroidir 12 heures. Le précipité jaune clair d'acide amino-1 naphtalènecarboxylique-5 qui est apparu est filtré, lavé avec un peu d'eau froide et séché.



m = 15 g recristallisation dans EtOH
rendement 60 %
microcristaux rose pâle,
fluorescence jaune - F = 210°C
$C_{11}H_9NO_2$ = 187g (litt. 211-212°C)

	% C	% N	% H
C	70,59	7,69	4,81
T	70,43	7,31	4,86

3 - Sulfonation de l'acide amino-1 naphtalènecarboxylique-5

a) principe

La sulfonation est effectuée par le bisulfite de sodium en présence d'un agent oxydant, en l'occurence le bioxyde de manganèse (20, 21).

Afin que la réaction de sulfonation évolue de façon satisfaisante, il est nécessaire de maintenir le pH du milieu entre 3 et 9,5. Bien qu'il soit possible d'opérer à un pH aussi bas que 3, et aussi élevé que 9,5, il est cependant préférable de sulfoner à un pH compris entre 6 et 8,5, valeurs entre lesquelles le rapport

$$r = \frac{\text{vitesse de sulfonation}}{\text{vitesse d'oxydation du bisulfite}}$$

passe par un maximum.

L'abaissement du pH accélère les réactions. L'accélération est plus élevée pour la vitesse d'oxydation que pour la vitesse de sulfonation et conduit, pour un rendement identique de sulfonation, à des consommations plus importantes d'oxydant et de bisulfite.

Le maintien du pH entre les valeurs précitées, est réalisé à l'aide du bisulfite de sodium. L'élévation de la température accélère la vitesse de réaction. Bien qu'il soit possible de travailler dans un large domaine de température, de la température ambiante à l'ébullition, il convient de ne pas dépasser 80°C, température à laquelle la réaction de Bücherer peut se développer et provoquer le remplacement partiel des groupes amino par des groupes hydroxy.

b) Sulfonation

La sulfonation dans de telles conditions de dérivés aminés en position 1 se fait en position 4. Cependant elle est stériquement gênée dans le cas présent ; si bien que le groupement sulfonique se fixera en position 2.

Dans un ballon polytubulé de 50 cm3, muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre, d'un agitateur mécanique, on introduit 2,45 g. d'acide amino-1 naphtalènecarboxylique-5 en solution dans 15 cm3 d'eau chaude (ramené à pH 7 par addition de soude), 5 cm3 d'une solution de bisulfite de sodium à 30-32%. On porte l'ensemble à 75°C puis on introduit 0,5g de MnO_2 technique à 83-85 % ; On ajuste le pH à 7 environ par addition de soude à 10 %.

La sulfonation est suivie par chromatographie sur papier. Après 2 heures de sulfonation, il apparaît au dessus de la raie jaune de fluorescence du produit de départ, une raie bleue de fluorescence.

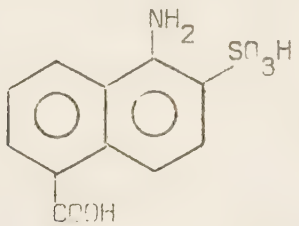
Le pH est maintenu à 6,6 par addition simultanée de bisulfite de sodium (1,5 g environ), et de MnO_2 (0,5 g. environ). après 120 heures de sulfonation, il y a disparition presque totale de la raie violette du colorant de l'acide amino-1 naphtalènecarboxylique-5.

Cependant après 80 heures de sulfonation, il y a apparition sur les chromatogrammes d'une raie de fluorescence jaune de l'acide hydroxy-1 naphtalènecarboxylique-5 (identifié par comparaison avec cet acide), montrant ainsi que la réaction de Bücherer commence à se développer.

Après 120 heures, la masse de sulfonation est filtrée à chaud. Le filtrat est acidifié sur Rouge Congo par HCL, porté à 70°C et on chasse le SO_2 par barbotage d'air.

Le précipité qui apparaît est filtré à froid, dissout dans NaOH 10%. Le précipité brun noir de $Mn(OH)_2$ est filtré.

Par acidification chlorhydrique du filtrat, refroidit à 0°C, il y a précipitation instantanée d'acide amino-1 carboxy-5 naphtalène-sulfonique-2, qui est filtré après un repos de 12 heures à 0°C, lavé avec un peu d'eau froide, puis à l'alcool et à l'éther.



$C_{11}H_9NO_5S$ = 277 g.

poudre blanc jaune,

fluorescence bleue

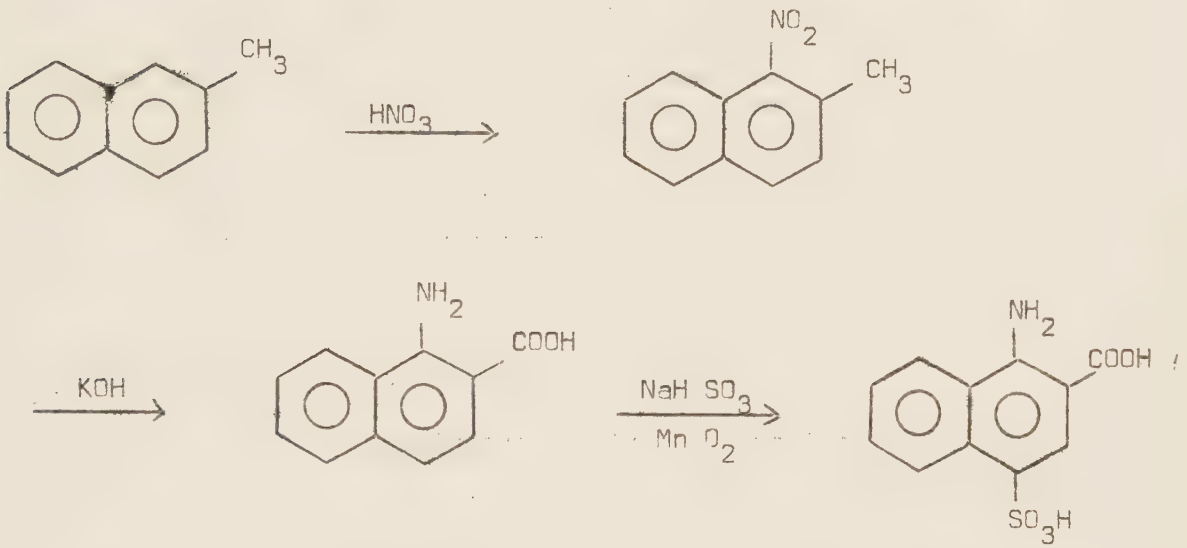
	% C	% N	% H
C	48,60	5,24	3,40
T	48,55	4,40	3,36

Il est à noter que le composé est peu stable à la lumière. Il devient brun après une exposition de 24 heures à la lumière solaire.

PREPARATION DE L'ACIDE AMINO-4 CARBOXY-3 NAPHTALENESULFONIQUE-1

Principe

L'oxydo réduction du nitro-1 méthyl-2 naphtalène par la soude conduit à l'acide amino-1 naphtalène carboxylique-2. Celui-ci peut être sulfoné par le bisulfite de sodium en présence de bioxyde de manganèse, ce qui permet d'accéder à l'acide amino-4 carboxy-3 naphtalènesulfonique-1



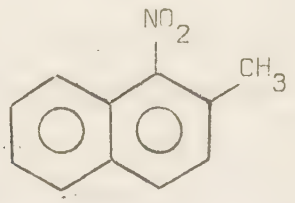
Préparation du méthyl-2 nitro-1 naphtalène : (22)

72 g de méthyl-2 naphtalène recristallisés deux fois dans l'éthanol, sont dissoutsà chaud dans 110 cm3 d'acide acétique technique. L'ensemble est refroidi doucement sous agitation si bien que le méthyl-2 naphtalène précipite en très fins cristaux.

A une température inférieure à 20°C, on coule goutte à goutte en 45 minutes environ 30 g. d'acide nitrique concentré (d = 1,44). L'ensemble devient rapidement jaune.

On laisse revenir à température ordinaire, puis toujours sous agitation, on élève la température en une heure environ à 75,80°C ; on la maintient 3 heures. Le mélange réactionnel est alors brun foncé. Il est ensuite placé deux jours au réfrigérateur à 0°C environ.

Les aiguilles jaune clair qui se sont formées dans la masse huileuse sont alors filtrées et recristallisées dans l'alcool.



R = 25 %

$C_{11}H_9NO_2$ = 187

cristaux jaune clair

recristallisés dans l'alcool

F = 80, 81°C (litt. 81°C)

	% C	% N	% H
C	70,59	4,81	7,49
T	70,50	4,81	7,42

Selon VESELY et KAPP (23), l'huile brune obtenue ci-dessus est un mélange de dérivés mono-nitrés du méthyl-2 naphtalène : nitro-5 et nitro-8 méthyl-2 naphtalène.

Acide amino-1 naphtalène carboxylique-2

Dans un récipient en nickel muni d'un réfrigérant, on chauffe pendant 15 heures le mélange suivant : (24)

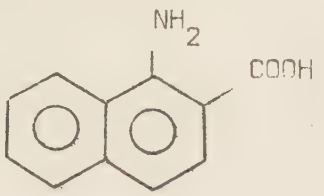
- 28 g de méthyl-2 nitro-1 naphtalène
- 30 g de soude en pastilles
- 40 g d'eau

L'ensemble est alors repris par 300 cm3 d'eau bouillante, et traité énergiquement au charbon actif. La solution brun foncé est refroidie à 0°C, et acidifiée avec précaution par l'acide sulfurique, jusqu'au virage du papier Rouge Congo.

Le précipité qui s'est formé, est filtré après un repos de deux heures au bain de glace.

L'acide amino-1 naphtalènecarboxylique est extrait à l'alcool jusqu'à absence de trace de dérivés aminés dans l'insoluble. La solution alcoolique du dérivé aminé est concentrée jusqu'à obtention d'une pâte. On ajoute une solution de carbonate de sodium à 10% jusqu'à pH 10 environ. Celle-ci est traitée à ébullition au charbon actif. Le filtrat est acidifié à froid par de l'acide chlorhydrique jusqu'à pH 2.

L'acide amino-1 naphtalènecarboxylique-2 qui a précipité est filtré, lavé à l'eau froide :



R = 9 %

F = 241°C

$C_{11}H_9NO_2$ = 187g

poudre jaunâtre

	% C	% N	% H
C	70,59	4,81	7,49
T	70,51	4,88	7,42

Acide amino-4 carboxy-2 naphtalènesulfonique-1

Dans un ballon de 100 cm3 muni d'une agitation mécanique, on introduit :

- 2,5 g d'acide amino-1 naphtalènecarboxylique-1
- 30 cm3 d'eau
- de la soude diluée, jusqu'à ce que le pH de cette solution soit voisin de la neutralité.

L'ensemble est porté à 50°C, on ajoute alors :

- 5 cm3 d'une solution de bisulfite à 30%, 32% en SO_2
- 1 g de bioxyde de manganèse technique à 80%

La sulfonation, suivie par chromatographie sur papier, est assez rapide et semble totale en 20 heures environ.

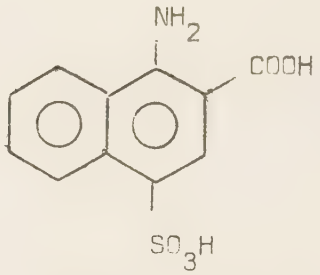
Durant la sulfonation, le pH est maintenu voisin de la neutralité, par addition de petites quantités de bisulfite et de bioxyde de manganèse. Après 24 heures de sulfonation, les boues de manganèse sont filtrées. Le filtrat, après traitement au charbon actif, est refroidi au bain de glace, acidifié avec précaution par de l'acide chlorhydrique jusqu'à pH = 2.

L'acide amino-4 carboxy-2 naphtalènesulfonique-1 est filtré, lavé à l'eau glacée :

$C_{11}H_9NO_5S$ = 267 g

poudre blanche

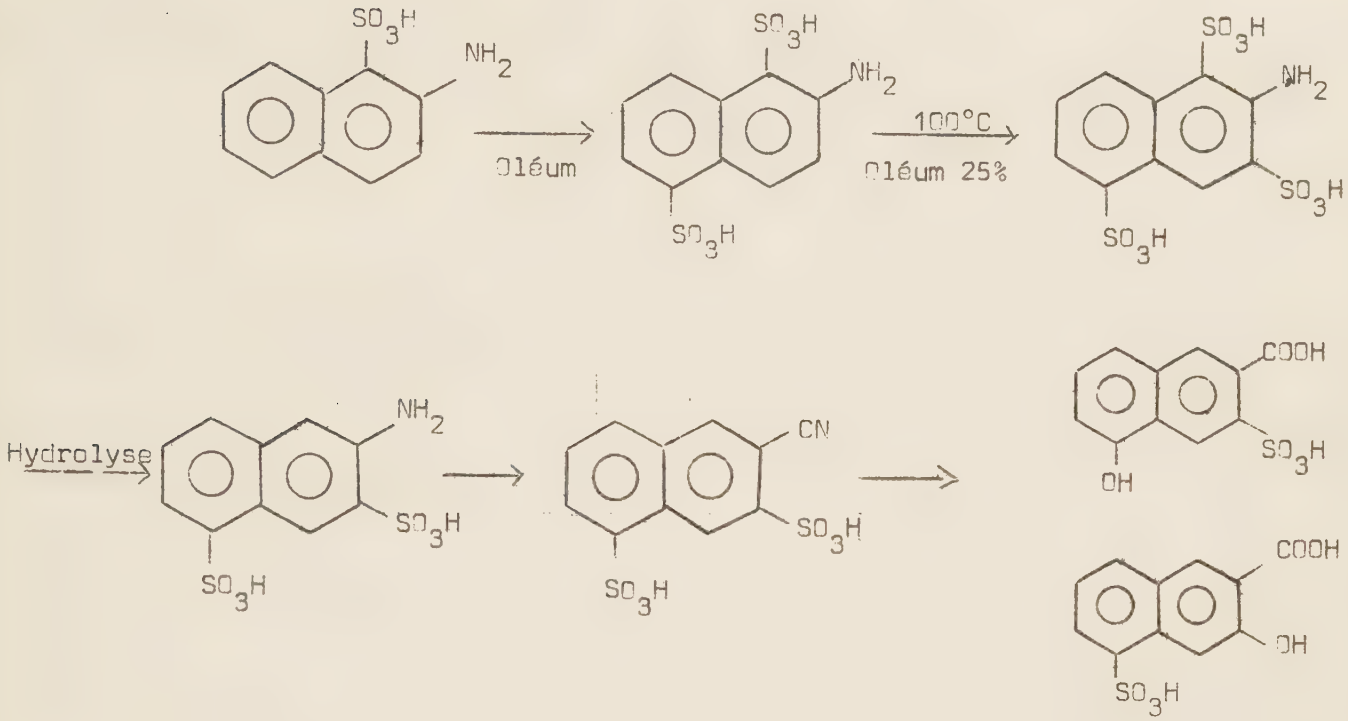
fluorescence bleue (NaOH)



	% C	% N	% H
C 1/4 H_2O	44,95	4,76	2,72
T	44,83	3,92	3,61

AMINATION DE L'ACIDE CARBOXY-2 HYDROXY-5 NAPHTALENESULFONIQUE-3

Le produit de départ, l'acide carboxy-2 hydroxy-5 naphtalèn sulfonique-3 nous a été fourni par TARIOT, qui le prépara par la méthode suivante (25)



Amination :

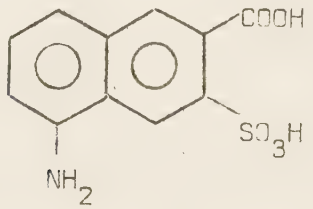
500 mg d'acide carboxy-2 hydroxy-5 naphtalènesulfonique-3 sont dissous dans 5 cm3 d'une solution d'ammoniaque concentré. D'autre part, on dissout 2,0 g de sulfate ferreux dans 5 cm3 d'eau. On mélange les deux solutions dans un petit autoclave de 15 cm3. Celui-ci est porté à 210-220°C, au bain d'huile pendant 10 heures. La solution d'amination, après refroidissement est reprise par 25 cm3 d'eau environ, filtrée. Le filtrat est débarrassé de l'ammoniaque par ébullition prolongée à volume constant, et traitée au charbon actif.

La solution refroidie à 0°C est acidifiée par de l'acide chlorhydrique jusqu'à pH 2. Le précipité abondant qui s'est formé est mis à reposer 1 heure. Il est filtré, lavé à l'eau puis à l'alcool et à l'éther.

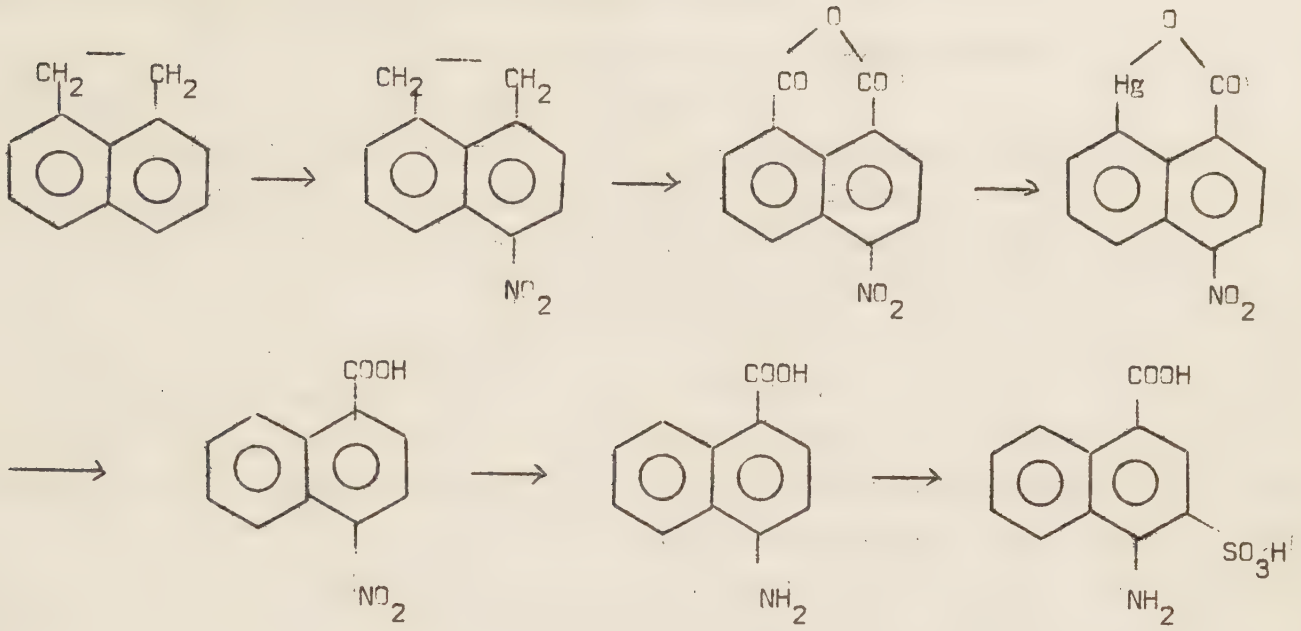
poudre blanche

fluorescence

$C_{11}H_9NO_5S$ = 267 g

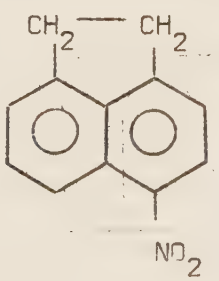


	% C	% N	% H
C 1 H_2O	46,30	4,91	3,86
T	46,49	4,89	3,97



Préparation du nitro-4 acénaphtène : (26, 27, 28)

L'acénaphtène a été nitré par la méthode de Graebe et Briones. On dissout 25 g d'acénaphtène dans 250 cm3 d'acide acétique glacial à chaud. On laisse revenir à température ambiante. L'acénaphtène précipite en très fins cristaux blancs. En poursuivant l'agitation, on ajoute goutte à goutte 90 cm3 d'acide nitrique de densité d = 1,33, en prenant soin que la température n'atteigne pas 25°C. On filtre le nitroacénaphtène qui a précipité. Il est recristallisé dans l'acide acétique (ou dans la ligroïne), en donnant de belles aiguilles jaunes.



$C_{12}H_9NO_2$ = 209 g

R = 56 %

	% C	% H	% N
C	72,36	4,52	7,03
T	72,2	4,7	6,8

Préparation de l'anhydride de l'acide nitro-4 naphtalènedicarboxylique-1,8

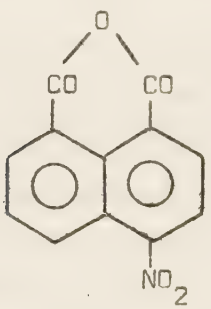
(26, 27, 29, 30)

On l'obtient par oxydation du nitro-4 acénaphtène suivant la méthode de Graebe et GFELLER (31)

On dissout à chaud dans un ballon de 2 litres muni d'un réfrigérant, sous agitation, 50 g de nitro-4 acénaphtène dans 600 cm3 d'acide acétique glacial. On laisse refroidir cette solution jusque vers 80°C, et on ajoute lentement sous agitation et par petites quantités 175 g de bichromate de sodium finement broyé.

Lorsque tout le bichromate a été introduit, on porte l'ensemble à ébullition. L'ébullition à reflux sous agitation est poursuivie pendant 5 heures. Le contenu du ballon est alors coulé dans de l'eau bouillante. On acidifie par de l'acide sulfurique. On laisse reposer une nuit à 0°C, puis on filtre.

On récupère l'anhydride de l'acide nitro-4 naphtalènedicarboxylique-1,8 qui est lavé à l'eau.



$C_{12}H_6NO_5$ = 244 g

recristallisation dans l'acide acétique

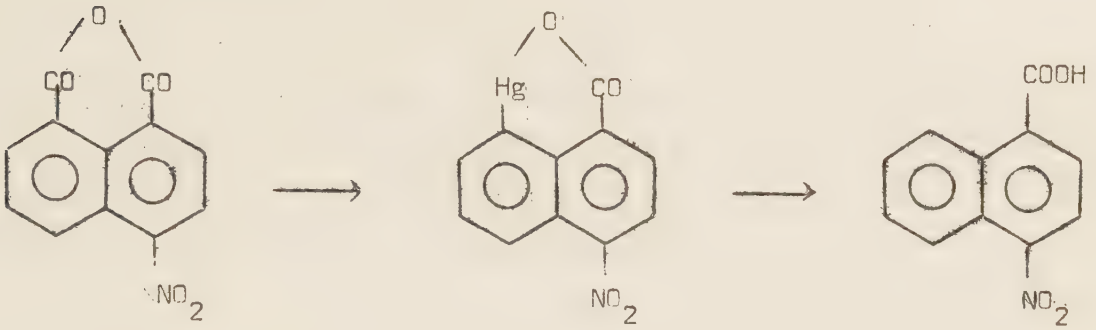
F = 229°C R = 50 %

(litt. F = 229°C)

	% C	% H	% N
C	59,25	2,07	5,76
T	59,1	2,2	5,8

Préparation de l'acide nitro-4 naphtalènecarboxylique-1

Il a été préparé à partir de l'acide nitro-4 naphtalènedicarboxylique-1,8 par mercuration suivant la méthode décrite par LEUCK, PERKINS, WHITMORE (32)



On mélange une solution de 52,5 g d'acide nitro-4 naphtalènedicarboxylique-1,8 anhydride dans 1200 cm3 d'eau, et de 31,5 g de soude avec une solution de 56,8 g d'oxyde mercurique rouge dans 160 cm3 d'eau et 42 cm3 d'acide acétique glacial. On ajoute un léger excès d'acide acétique, et on porte le mélange à reflux pendant 100 heures.

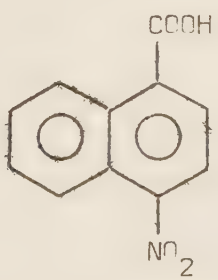
En fin de réaction, il n'y a plus de dégagement de gaz carbonique. Le précipité formé est filtré, lavé à l'eau puis séché à l'étuve à 110°C. On obtient 67 g de composé mercuré brut.

Le produit mercuré brut (67 g) est porté au bain marie avec 300 cm3 d'acide chlorhydrique à 10%, pendant 2 heures. Après filtration on obtient 36 g d'une poudre brune.

Après dissolution dans 500 cm3 d'acide acétique glacial à chaud, on filtre pour éliminer le résidu. Au refroidissement, il se forme un précipité qui est filtré et recristallisé dans l'acide acétique glacial.

$C_{11}H_7NO_4$ = 217 g

F = 219°C (litt 220°C)

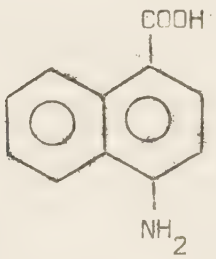


	% C	% H	% N
C	60,83	3,23	6,45
T	61,0	3,4	5,9

Acide amino-4 naphtalenecarboxylique-1

5 g de dérivé nitré sont dissouts dans 50 cm3 d'ammoniaque à 10 %. D'autre part, on porte à ébullition une solution de 40 g de sulfate ferreux dans 300 cm3 d'eau. On y coule la solution ammoniacale précédente, et on ajoute un excès d'ammoniaque.

La réduction est extrêmement rapide (suivie par chromatographie sur papier). Après filtration des boues de fer, et traitement au charbon actif, la solution refroidie à 0°C est acidifiée par HCL. L'acide amino-4 naphtalènecarboxylique-1 précipite. Il est recristallisé dans l'eau.



R = 17 %

$C_{11}H_9NO_2$ = 187 g

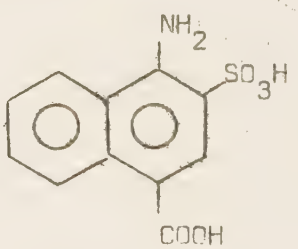
Fluorescence bleue intense (Na_2CO_3)

F = 177°C (litt. 177°C)

Acide amino-1 carboxy-4 naphtalènesulfonique-2

L'acide amino-4 naphtalènecarboxylique-1 est sulfoné par le bisulfite de sodium, en présence de bioxyde de manganèse, à pH 6-8, à une température de 55-65°C. Elle est suivie par chromatographie sur papier et est très lente (120 heures environ).

Après filtration du bioxyde de manganèse, l'acide est précipité à froid par de l'acide chlorhydrique. Il est purifié par chromatographie sur colonne d'alumine



$C_{11}H_9NO_5S$ = 267 g.

poudre blanche

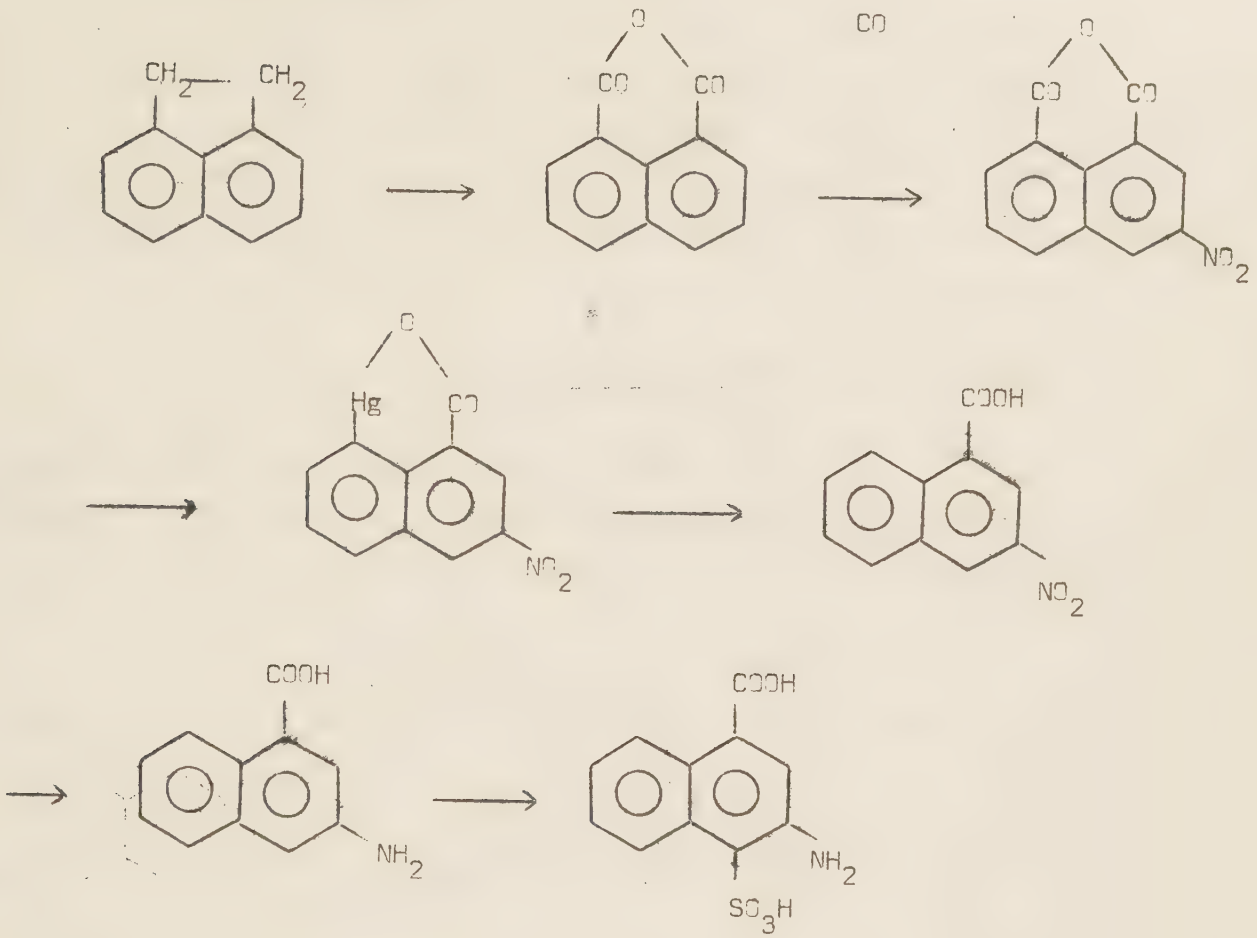
séché à 62°C sous vide phosphorique

fluorescence violette intense ($NaCO_3$)

	% C	% N	% H
C	49,43	5,22	3,37
T	49,50	4,96	3,43

PREPARATION DE L'ACIDE AMINO-2 CARBOXY-4 NAPHTALENESULFONIQUE-1

Principe



Préparation de l'anhydride de l'acide naphtalènedicarboxylique-1,8

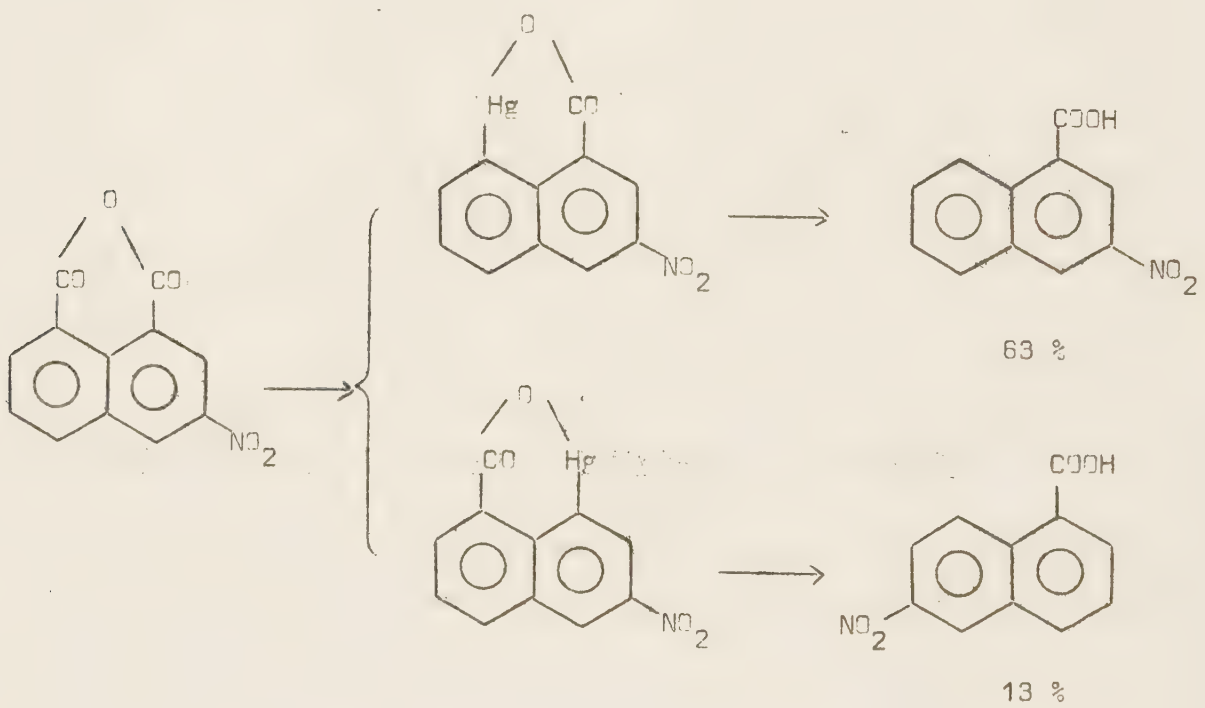
On dissout à chaud sous agitation dans un ballon muni d'un réfrigérant 50 g. d'acénaphtène dans 600 cm3 d'acide acétique glacial. On laisse refroidir cette solution jusque vers 80°C, et on ajoute lentement, en une heure, sous agitation et par petites quantités, 350 g. de bichromate de sodium finement broyé. Lorsque la totalité de celui-ci a été introduit, on chauffe l'ensemble au bain d'huile jusqu'à ébullition. Celle-ci est poursuivie douze heures à reflux. Le contenu du ballon est alors coulé dans de l'eau à ébullition, et abandonné au repos 24 h. Le précipité jaune brun qui s'est formé est filtré, lavé avec de l'acide sulfurique dilué puis à l'eau. L'anhydride est recristallisé dans l'acide acétique glacial, jusqu'à point de fusion contant : F = 272°C (litt. 272°C)

Anhydride de l'acide nitro-3 naphtalènedicarboxylique-1,8 (27, 35)

31,0 g d'anhydride de l'acide naphtalènedicarboxylique-1,8 sont dissoutsdans 200 cm3 d'acide sulfurique concentré, à 0°C. On ajoute lentement, tout en maintenant la température, 9,0 g. de nitrate de sodium très finement broyé. L'ensemble est porté 15 minutes au bain marie. Le mélange réactionnel est ensuite coulé sur la glace. Le dérivé nitré précipite. Il est filtré et recristallisé dans l'acide acétique glacial jusqu'à point de fusion constant : F = 254°C (litt. 253°C)

Acide nitro-3 naphtalènecarboxylique-1

On passe, comme dans le cas précédent, par le composé mercuré, puis action de l'acide chlorhydrique. Il se forme un peu d'isomère-1,6 selon le processus :



En fait selon GRAEBE et BRIONES (27) et LEUCK, PERKINS, WHITMORE (32), il se forme 63 % de dérivé nitré en -3 et 13% de dérivé nitré en - 6 (dans le cas de l'anhydride de l'acide nitro-4 naphtalène-dicarboxylique-1,8 il se forme 70 % de dérivé nitré en -4, et 4 % de dérivé nitré en - 5 selon ces mêmes auteurs).

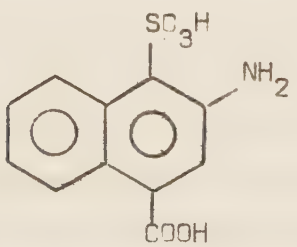
L'acide nitro-3 naphtalènecarboxylique-1 est recristallisé dans l'acide acétique glacial, puis dans l'alcool éthylique, jusqu'à point de fusion constant : F = 269°C (litt. 270-271°C)

Acide amino-3 naphtalènecarboxylique-1

Le groupement nitré est réduit par le dithionate de sodium. La réduction est rapide et contrôlée par chromatographie sur papier. Le dérivé aminé a une fluorescence bleue intense. L'acide amino-3 naphtalènecarboxylique-1 est précipité à froid par de l'acide chlorhydrique. Il est recristallisé dans l'eau : F = 180°C (litt. 181-182°C)

Acide amino-2 carboxy-4 naphtalènesulfonique-1

La sulfonation est réalisée par le bisulfite de sodium, en présence de bioxyde de manganèse, à pH 6-8, à 50°C environ. Elle est suivie par chromatographie sur papier (apparition d'une raie de fluorescence bleue correspondant au dérivé sulfoné) ; elle est rapide (30 minutes environ). Après élimination de l'agent oxydant, l'acide amino-2 carboxy-4 naphtalènesulfonique-1 est précipité par addition lente, à -5°C d'acide chlorhydrique. Il est filtré et lavé à l'eau glacée. Il est purifié par précipitations successives par de l'acide chlorhydrique à cette température.



$C_{11}H_9NO_5S$ = 267 g.

poudre blanche

fluorescence bleue (Na_2CO_3)

séché à température ordinaire sous vide phosphorique

	% C	% N	% H
C	49,40	5,22	3,37
T	49,43	5,03	3,46

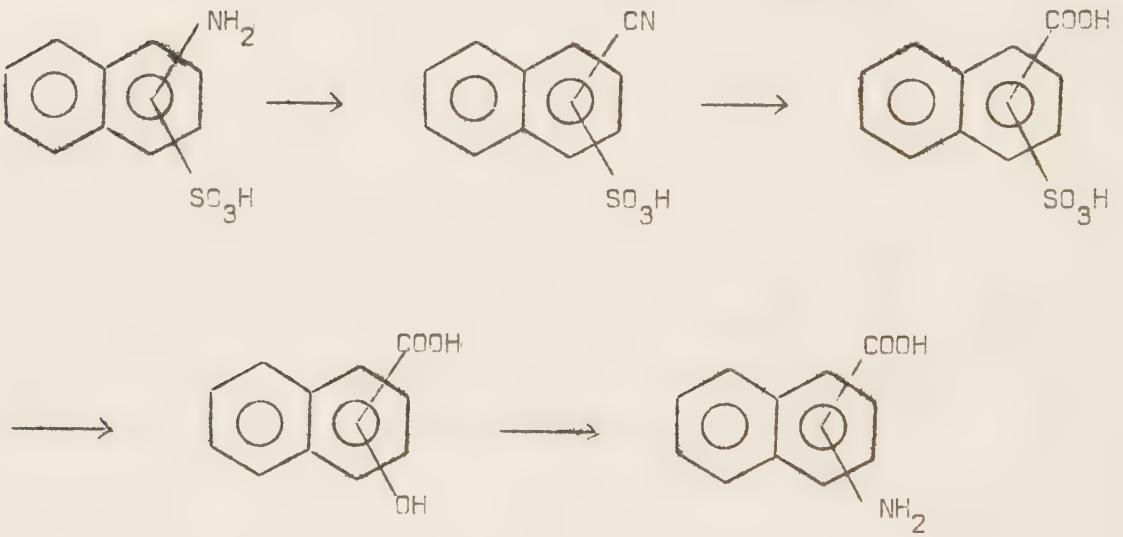
PREPARATION DES ACIDES AMINO NAPHTALENECARBOXYLIQUES :

Nous avons préparé les acides hydroxy-5, 6, 7 naphtalènecarboxylique-1, et les acides hydroxy-5, 6, 7, 8 naphtalènecarboxylique-2

Nous avons préparé ces acides dans le but :

- d'étudier le produit de sulfonation par le bisulfite de sodium en présence d'un agent oxydant, des acides amino naphtalènes carboxyliques.

Le schéma réactionnel est le suivant :



a) préparation des acides cyano naphtalènesulfonique (11, 33 à 44)

On procède par diazotation des acides amino naphtalènesulfoniques, dont on détermine la pureté par chromatographie sur papier.

111 g d'acide amino naphtalènesulfonique sont mis en suspension dans 1000 cm3 d'eau, à laquelle on ajoute une solution de soude à 30%, jusqu'à virage du papier jaune thiazole (pH 12). On ajoute 45 g de nitrite de sodium en solution dans 100 cm3 d'eau.

Ce mélange nitrite-dérivé aminé est coulé goutte à goutte dans un mélange 150 cm3 HCL concentré + 150 g de glace, tout en maintenant la température voisine de 0°C. Le dérivé diazoïque précipite. On agite deux heures, au bain de glace en vérifiant l'excès de nitrite au papier iodo-amidonné. On filtre et on lave avec une solution saturée de chlorure de sodium à 0°C, jusqu'à disparition des ions nitrites et de l'acidité dans les eaux de lavage (test au papier iodo-amidonné).

On dissout 140 g. de sulfate de cuivre $CuSO_4$, $5H_2O$ dans 1000 cm3 d'eau à 60°C. On ajoute sous agitation une solution de cyanure de sodium à 10% jusqu'à ce que le mélange devienne limpide. Puis on ajoute goutte à gout une solution d'acide chlorhydrique à 10 % jusqu'à opalescence de la solution, afin d'éliminer le cyanure en excès.

On ajoute peu à peu le diazoïque sous agitation. La solution se colore en rouge brun, et on observe un dégagement d'azote. Agitation une heu On acidifie alors par l'acide chlorhydrique jusqu'à début de virage du papie Rouge Congo (pH = 5 à 2). Le cyanure cuivreux qui précipite est éliminé par filtration. Le filtrat est tamponné par de l'acétate de sodium (pH = 5 à 6) et décoloré par un peu d'hydrosulfite de sodium $Na_2S_2O_4$. On traite à l'ébullition par le charbon actif, et concentre jusqu'à début de cristallisation à ébullition. La solution est refroidie, et abandonnée au repos pendant deux heures à 0°C ; filtré le sel de sodium de l'acide cyano naphtalènesulfonique recristallisé dans l'eau, sèche à l'air ; rendement moyen : 60 %

b) Préparation des acides carboxy naphtalènesulfonique

52 g d'acide cyano naphtalènesulfonique sel de sodium sont dissouts dans 400 cm3 de soude à 10 % et portés à reflux. On observe quelquefois la formation du dérivé carbonamido intermédiaire peu soluble. Celui-ci se redissout rapidement. Le reflux est poursuivi jusqu'à cessation du dégagement d'ammoniac.

La solution d'acide carboxylique est refroidie et neutralisée jusqu'à pH 6 par addition d'HCL. L'éventuel précipité qui se forme est filtré Le filtrat est acidifié sur Rouge Congo par HCL. L'acide carboxy naphtalènesulfonique qui précipite est filtré, lavé avec un peu d'eau froide et recristallisé dans l'eau.

Par concentration des eaux mères, il est possible de récupérer un peu d'acide.

Rendement moyen : 70-80%

c) Analyses - voir tableau page suivante

$-SO_3^-$	X = CN ou COOH	ACIDES CYANO NAPHTALENESULFONIQUES sels de sodium				Acides carboxy naphtalenesulfoniques sels de sodium		
			% C	% H	% N		% C	% H
1	6	Calculé Trouvé 0,5 H_2O	49,95 49,65	2,65 2,73	5,29 5,01	Calculé Trouvé 1 H_2O	45,22 45,20	3,08 3,20
1	7	Calculé Trouvé	51,76 51,50	2,35 2,30	5,49 5,50	Calculé Trouvé 1,5 H_2O	43,95 43,50	3,74 3,10
1	5	Calculé Trouvé	51,76 52,04	2,35 3,28	5,49 5,25	Calculé Trouvé	48,18 48,10	2,56 2,70
2	5	Calculé Trouvé	51,76 51,38	2,35 2,35	5,49 5,98	Calculé TRouvé	48,18 48,20	2,56 2,70
2	6	Calculé Trouvé	51,76 51,81	2,35 2,60	5,49 5,14	Calculé Trouvé	48,18 48,80	2,56 2,80
2	7	Calculé Trouvé 1 H_2O	48,35 48,03	2,53 2,90	5,12 4,80	Calculé Trouvé 1 H_2O sel K	42,84 42,90	3,23 3,40
2	8	Calculé Trouvé	51,76 51,80	2,35 2,40	5,49 5,50	Calculé Trouvé 1,5 H_2O	43,95 44,20	3,74 3,00

PREPARATION DES ACIDES HYDROXY-NAPHTOIQUES

Les acides hydroxy 5-6-7 naphtoïques-1 et hydroxy-5- 6 - 7 - naphtoïques ont été préparés à partir des sels de sodium, des acides carboxy naphtalènesulfoniques correspondants, suivant la méthode décrite par ROYLE et SCHEDLER (45)

Mode opératoire :

Dans un creuset en nickel, chauffé au bec Bunsen, on fait fondre 80 g de soude en pastilles. Sous agitation, on ajoute à cette masse 50 g de carboxy sulfonate de sodium bien sec, finement broyé, en maintenant le mélange à l'état liquide. Le mélange réactionnel devient rapidement brun et visqueux, et il tend à devenir pâteux si on n'augment pas légèrement le chauffage.

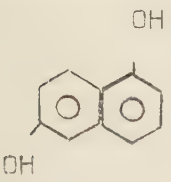
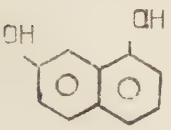
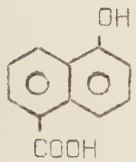
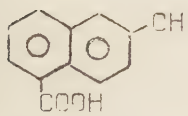
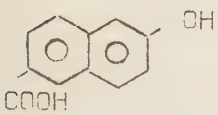
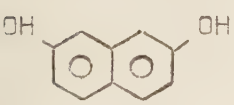
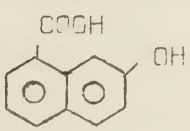
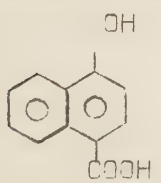
Lorsque l'addition de sulfonate est terminée, on continue à chauffer le mélange pendant encore 10 minutes, puis on laisse refroidir et le mélange se prend en masse. Ce produit compact dont la coloration varie du brun sombre au jaune brillant est extrait par 1500 ml d'eau chaude. La solution ainsi obtenue est traitée une fois au charbon actif puis acidifiée à froid, sous agitation vigoureuse, par HCL concentré jusqu'à virage sur Rouge Congo. Le dégagement de SO_2 est important. On maintient cette agitation trois à quatre heures sous barbottage d'air comprimé pour chasser le gaz sulfureux, on laisse reposer une nuit.

Il apparaît un précipité blanc floconneux, qui est filtré, essoré et séché à l'étuve. Ce produit est extrait par l'eau, traité énergiquement au charbon actif . La solution pratiquement incolore est abandonnée une journée. Il apparaît lentement un précipité blanc floconneux qui est filtré sur büchner, lavé, essoré, séché.

Si l'analyse chromatographique en solution de CO_3NA_2 à 10% révèle plusieurs raies, le produit obtenu est recristallisé dans l'eau jusqu'à obtention d'un produit chromatographiquement pur.

Remarques :

Diverses modifications de ce mode opératoire portant sur
- la quantité de soude

	Fluorescence Na_2CO_3	Point de fusion		% C		% H	
		Trouvé ° C	Litt. °C	Calculé	Trouvé	Calculé	Trouvé
	Vert intense	212	210-211 212-213	70,02	70,08	4,25	4,58
	Bleue	231	228-229	70,02	70,54	4,25	4,53
	Bleue	234	235-236	1/4 H_2O 68,50	68,57	4,42	4,34
	Vert bleu	210	206 213 208-209	0,5 H_2O 67,00	67,36	4,57	4,59
	bleu intense	243	244	70,02	69,80	4,25	4,56
	Bleue	270	269-270 273-274	70,02	69,87	4,25	4,51
	Vert	283	253-254 255-256	70,02	70,01	4,25	4,48
	Bleu intense	188°	186-187 (décomposition)	70,02	70,43	4,25	4,10

- l'utilisation de potasse au lieu de soude
- la quantité de sulfonate
- la quantité d'eau utilisée pour extraire l'hydroxy naphtoate,

ont montré que le rendement en produit final dépendent peu de ces diverses quantités. Toutefois les quantités finalement adoptées permettent :

- de ne pas tout traiter en une seule fois
- d'utiliser la quantité minimum de soude compatible avec une masse encore fluide en fin d'addition.

AMINATION DES ACIDES HYDROXY NAPHTOIQUES

Différents procédés d'amination du groupe -OH ont été signalés pour passer des acides hydroxy naphtoïques aux acides amino naphtoïques.

La transformation de l'acide β - oxynaphtoïque en acide amino-3 naphtoïque-2 permet de préciser les différents modes opératoires envisagés :

Selon MÖHLAU (46), le sel de sodium se forme en même temps que de la β -naphtylamine, par chauffage, douze heures, d'une partie du sel de sodium du β -oxynaphtoïque avec 6 parties d'ammoniaque à 35% à 260-280°C

Friedländer et Littner (47), le préparent aussi par action d'ammoniaque sur l'acide β -oxynaphtoïque.

Mais selon Harrison et Royle (48), il n'est pas possible d'obtenir l'acide amino-3 naphtoïque-2 par le procédé de Möhlau. On le prépare à partir du β -oxynaphtoïque par chauffage trois à quatre heures, avec $ClNH_4$ et de l'oxyde de zinc, ou CO_3ZN sous pression d'ammoniaque à 190°C (49, 50, 51)

On le prépare également par chauffage 36 heures avec de l'ammoniaque concentrée et du chlorure de zinc sous pression vers 200°C. (52,53)

Il est également possible de le chauffer 15 à 18 heures avec de l'ammoniaque concentré et du sulfate ferreux sous pression vers 200°-210°C (54)

Harrison et Royle (48) préparent les acides amino-naphtoïques de la façon suivantes :

l'acide hydroxy-naphtoïque est dissout dans de l'eau contenant 6,3 g de bicarbonate de sodium. On ajoute 100 ml d'ammoniaque d = 0,88 et 25 ml d'une solution de SO_2 dans l'eau.

La solution est diluée à 110 ml et portée à l'autoclave à 200-210°C pendant 10 heures .

Après refroidissement la solution est chauffée à ébullition au bain marie pour éliminer l'ammoniac.

- les acides β -5 et β-8 sont précipités par acidification à l'acide acétique.

- Les acides β -6, α -6 et α -7 sont débarassés de l'excès d'acide hydroxylé qui n'a pas réagi pas passage au chlorhydrate soluble et reprécipitation de l'amino acide par l'ammonique dilué.

- L'acide β -7 est obtenu directement en ajoutant de la soude à la solution venant de l'autoclave, le sel de sodium de l'acide amino-7 naphtoique-2 est très peu soluble dans l'eau.

Dans tous ces cas le rendemont est pratiquement théorique.

Golstein et Fischer (55) font remarquer que pour la préparation de l'acide hydroxy-7 naphtoïque-1, on peut modifier le mode opératoire de Harrison et Royle pour éviter l'emploi d'une si forte pression.

On prépare une solution de sulfite d'ammonium en saturant une solution d'ammoniaque à 20 % par l'anhydride sulfureux et en ajoutant ensuite un égal volume d'ammoniaque à 20%.

5 g d'acide hydroxy naphtoïque sont introduits dans un autoclave avec 100 cm3 de solution de sulfite d'ammonium et 40 cm3 d'ammoniaque à 20% ; puis on chauffe pendant 8 à 9 heures à 150°C environ. La pression ne dépasse pas 10 atm. La suite du traitement est semblable à celle de Harrison et Royle. Le rendement en acide amino naphtoïque est de 90 %.

Mode opératoire :

L'amination des acides hydroxy-6 et -7 naphtoïques-1 et hydroxy-5, -6, -7, -8 naphtoïques-2 a été réalisée sous pression, à l'autoclave à partir des produits bruts.

Dans un autoclave en fer de 3 litres, on introduit :

- 80 g d'acide hydroxy naphtoïque en solution ammoniacale
- 600 cm3 d'ammoniaque concentré à 25 %
- 2000 cm3 d'une solution saturée de sulfite d'ammonium.

On maintient la température entre 180 et 190°C pendant 15 heures (P = 20 Kg) sous agitation mécanique.

Après refroidissement, la solution est siphonnée, l'autoclave est lavé par un litre d'eau. On réunit les eaux mères et les eaux de lavage. La solution obtenue est additionnée de 300 cm3 de soude à 35Bé et portée à ébullition 4 heures sous agitation et barbottage d'air comprimé pour éliminer l'ammoniac. La solution est alors concentrée au 1/2 puis acidifiée sous agitation par HCL concentré jusqu'au virage sur Rouge Congo. On obtient un précipité vert abondant qui est laissé en repos 12 heures, puis filtré, lavé à l'eau, essoré et séché.

La solution restant est d'un brun sombre. Elle contient encore des produits aminés. Après un repos de plusieurs jours, il continue à se former un précipité vert qui est collecté et réuni au précipité précédent. La solution qui subsiste contient encore du dérivé aminé, mais en faible quantité. Des tentatives de récupération supplémentaires ont peu de succès en raison :

- du peu de dérivé aminé subsistant.
- de la grande concentration de la solution en sels minéraux.

La quantité de produit vert obtenue est variable en général voisine de 150 g. Il est très fortement fluorescent.

Par traitement à chaud avec 500 ml d'une solution de CO_3NA_2 à 10 %, on solubilise une partie de ce produit. Le filtrat basique contient les dérivés aminés (copulation sur sel R après diazotation). L'insoluble vert qui subsiste ne contient plus de dérivé aminé.

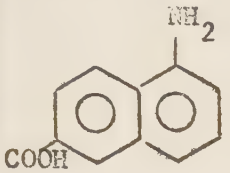
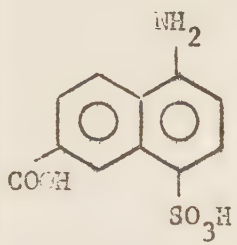
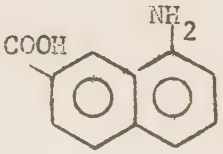
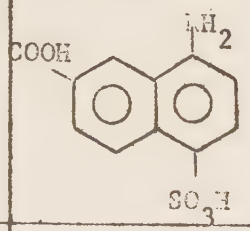
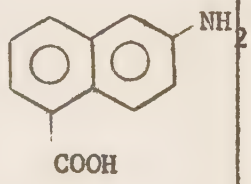
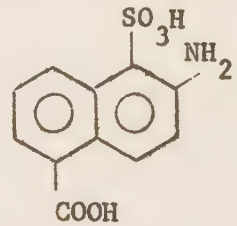
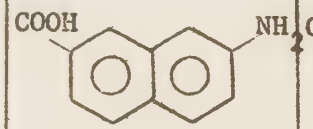
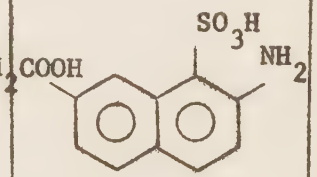
Après traitement énergique au charbon actif, la solution de carbonate est acidifiée par HCL. Il apparaît un précipité blanc entre pH = 4 et pH = 1, suivant les cas.

Les acides amino naphtalènecarboxyliques sont recristallisés dans l'eau ou l'éthanol suivant les cas, jusqu'à obtention d'une raie unique en chromatographie sur papier.

Sulfonation des acides amino naphtalènecarboxyliques.

Ces acides ont été sulfonés par le bisulfite de sodium en présence de bioxyde de manganèse comme oxydant à un pH voisin de la neutralité, suivant la méthode déjà décrite à propos de l'acide amino-1 carboxy-5 naphtalènesulfonique-2.

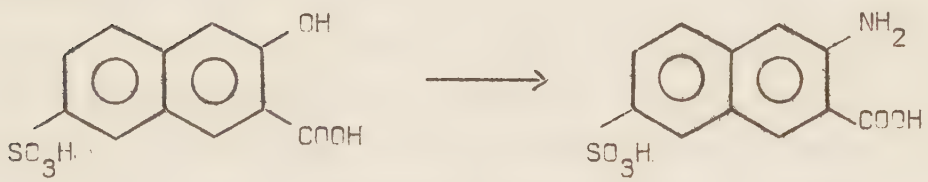
Le tableau suivant résume nos résultats ; dans le cas de l'acide amino-7 naphtalènecarboxylique-2 on obtient également un peu de dérivé disulfoné.

Produit de départ	Produit Résultant	Température et temps de sulfonation	Purification fluorescence (Na_2CO_3)	Analyses $C_{11}H_9NO_5S$ = 267 g.			
					% C	% H	% N
		50-60°C 60 heures	Chromatographie sur colonne d'alumine Bleue	C	48,55	3,31	5,15
				T 0,25 H_2O	48,73	3,57	4,69
		70-80°C 150 heures	Chromatographie sur colonne d'alumine bleue	C	47,80	3,62	5,04
				T 0,5 H_2O	47,48	3,36	5,70
		80°C 100 heures	Chromatographie sur colonne d'alumine bleue	C	49,40	3,37	5,22
				T	49,65	3,02	5,02
		55°C 60 heures	Chromatographie sur colonne d'alumine violette	C	47,80	3,62	5,04
				T 0,5 H_2O	47,88	3,47	5,25

ACIDE AMINO-6 CARBOXY-7 NAPHTALENESULFONIQUE-2

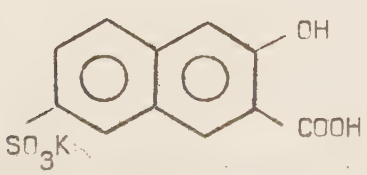
ACIDE AMINO-7 CARBOXY-7 NAPHTALENESULFONIQUE-1

Ces acides sont préparés par amination des dérivés hydroxylés correspondants : acides hydroxy-6 carboxy-7 naphtalènesulfonique-2 et hydroxy-7 carboxy-6 naphtalènesulfonique-1.



Purification des acides hydroxylés.

Ils sont recristallisés dans l'eau jusqu'à obtention d'une raie unique en chromatographie sur papier.

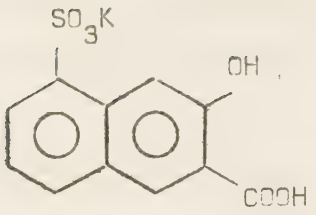


$C_{11}H_7O_6SK$ = 303 g.

Fluorescence jaune(Na_2CO_3)

séché à 100° C sous vide phosphorique - poudre blanche.

	% C	% H
C	41,90	2,54
T 0,5 H_2O	41,93	2,78



$C_{11}H_7O_6SK$ = 303 g.

poudre blanche

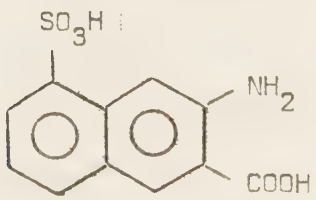
fluorescence verte (Na_2CO_3)

séché à 100°C sous vide phosphorique

	% C	% H
C	40,75	2,78
T 1 H_2O	40,50	2,81

Amination.

L'amination est effectuée dans un autoclave en acier, à enveloppe et couvercle chauffants, par de l'ammoniaque concentrée en présence de bisulfite d'ammonium, à 210°C, la pression étant de l'ordre de 50 kg/cm2, pendant 24 heures. Après élimination des impuretés ferreuses par filtration, de l'ammoniac par barbotage d'air en présence de soude, l'acide aminé est précipité par de l'acide chlorhydrique à froid, et recristallisé dans l'eau. Les dernières traces d'acides hydroxylés sont éliminées par chromatographie sur colonne d'alumine



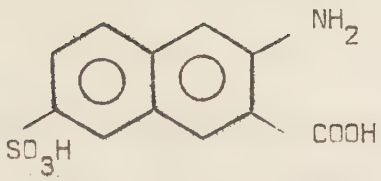
$C_{11}H_9NO_5S$ = 267 g.

poudre blanche

séché à 100°C sous vide phosphorique

fluorescence bleue (Na_2CO_3)

	% C	% N	% H
C	48,55	5,15	3,31
T 1/4 H_2O	48,21	4,80	3,30



$C_{11}H_9NO_5S$ = 267 g.

poudre blanche

séché à 100°C sous vide phosphorique.

fluorescence bleue (Na_2CO_3)

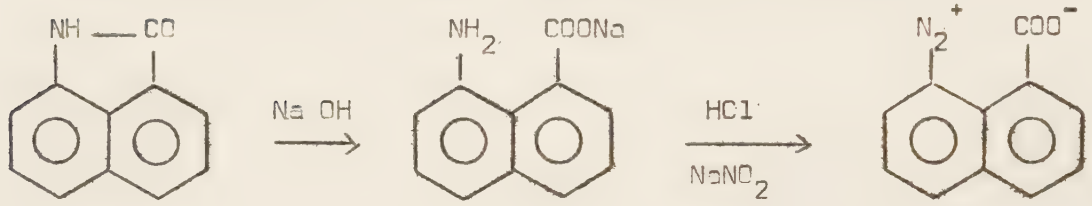
	% C	% N	% H
C	48,55	5,15	3,31
T 1/4 H_2O	48,43	4,51	3,68

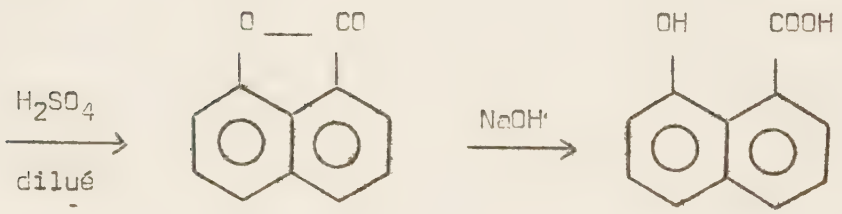
PREPARATION DE L'ACIDE HYDROXY-8 NAPHTALENECARBOXYLIQUE-1

EKSTRAND (56 à 58) prépare la lactone de cet acide en coulant une solution d'acide amino-8 naphtalènecarboxylique-1 et de nitrite de potassium dans de l'acide sulfurique dilué, puis en chauffant au bain-marie.

L'acide est préparé lui-même par chauffage de la lactone dissoute dans une solution de soude diluée, et en acidifiant la solution par de l'acide chlorhydrique.

On utilise donc le processus suivant :





PREPARATION DU SEL DE SODIUM DE L'ACIDE AMINO-8 NAPHTALENECARBOXYLIQUE-1

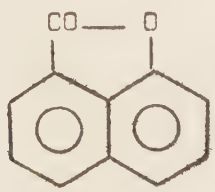
10,0 g. (soit $5,92\ 10^{-2}$) de naphtostyrile sublimé sont mis à reflux dans 100 cm3 de soude à 10% pendant 4 heures. Le naphtostyrile se dissout très rapidement par suite de l'ouverture de la liaison -NH-CO-

PREPARATION DU DIAZO DE L'ACIDE AMINO-8 NAPHTALENECARBOXYLIQUE-8

On dissout 4,2 g. de nitrite de sodium dans la solution sodique d'hydrolyse précédente refroidie à 0°C. Le sel de sodium de l'acide amino-8 naphtalènecarboxylique-1 en précipite en très fins cristaux jaune clair. On coule doucement cette suspension dans une solution d'acide sulfurique à 20%, refroidie à 5°C, tout en agitant.

LACTONE DE L'ACIDE HYDROXY-8 NAPHTALENECARBOXYLIQUE-1

Une fois le diazo introduit, on laisse revenir à température ambiante, puis on porte à ébullition jusqu'à disparition du diazo (test au sel R). La solution est traitée au charbon actif, et par refroidissement la lactone précipite. Elle est recristallisée dans l'alcool dilué



$C_{11}H_6O_2$ = 170 g

F = 107°C (litt. 108°C)

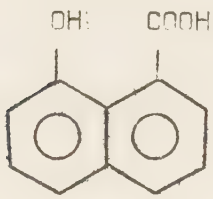
R = 65 %

	% C	% H
C	77,65	3,53
T	78,12	3,57

ACIDE HYDROXY-8 NAPHTALENECARBOXYLIQUE-1

5,0 g. de lactone (soit $2,94.10^{-2}$ mole), sont dissouts dans 100 cm3 d'une solution de soude à 2,5 %, et portés 2 heures au bain marie bouillant. Après un traitement au charbon actif, la solution est refroidie à 0°C. Par acidification chlorhydrique, l'acide hydroxy-8 naphtalènecarboxylique-1 précipite. Il est filtré, séché sous vide sulfurique. L'acide une fois sec est dissout dans de l'éther sulfurique.

La solution éthérée est filtrée, évaporée jusqu'à début de cristallisation. L'opération est répétée 2 fois.



$C_{11}H_8O_3$ = 188 g.

R = 27% (par rapport au naphtostyrile)

	% C	% H
C	70,02	4,26
T	70,12	4,39

DEUXIEME PARTIE

E T U D E I N F R A - R O U G E

Depuis une dizaine d'années de très nombreux auteurs se sont intéressés à la spectroscopie infra-rouge du naphtalène et de ses dérivés :

- Etude du cycle naphtalènique par SCULLY et WHIFFEN (72) WIBERLEY et GONZALEZ (91), BRUHN et MECKE (71) LIPPINCOT et O'REILLY (78), MITRA et BERNSTEIN (70), CLAVERIE, DIZABO et GARRIGOU-LAGRANGE (96)...

- Etude de dérivés monosubstitués du naphtalène, par CAULLET, MAYER, MENTRE et VIREY (103), WANG et SANDERS (97)

- Etude de dérivés disubstitués du naphtalène par KAMADA et TANAKA (100) COX, KEENAN, TOMPSON et WRIGHT (93), CONSTANTINE et TOMPSON (94)

- Etude de dérivés polysubstitués du naphtalène par CENCELJ et HADZI (108) HAWKINS, WARD et WHIFFEN (99)

D'autres auteurs ont étudié des séries de dérivés naphtalèniques :

- VIREY (2) a étudié les acides amino naphtalènesulfoniques et carboxy naphtalènesulfoniques
- MAYER (1) a étudié les amino et acétylamino naphtalènesulfonamides
- MENTRE (64) a étudié les acides amino naphtalènecarboxymiques.

Enfin, d'autres auteurs se sont intéressés aux dérivés disubstitués du naphtalène dans une position de substitution déterminée : dérivés en position 1,5 - 2,8 et 1,7 par KIRSCHE (220)

Les spectres infra-rouge des acides amino carboxy naphtalène sulfoniques ne sont pas mentionnés dans la littérature. Cependant certains dérivés naphtalèniques ou benzèniques possèdant les fonctions amine , acide carboxylique ou acide sulfonique ont fait l'objet d'études particulières.

- acides aminobenzènecarboxyliques (60, 61)
- acides amino benzènesulfoniques (62, 63)
- acides amino naphtalènesulfoniques (2)
- acides amino naphtalènecarboxyliques (64)
- acides carboxy naphtalènesulfoniques (2)

Nous avons divisé cette étude infra-rouge en deux parties :

- 1 Vibrations dûes au cycle naphtalènique
- 2 Vibrations propres aux substituants

Les conditions expérimentales sont consignées en annexe de la 5ème partie

Les spectres sont reproduits dans la 5ème partie

VIBRATIONS PROPRES DU CYLE NAPHTALENIQUE

L'étude des vibrations du noyau naphtalènique a fait l'objet de très nombreuses publications depuis 1955 (65 à 82)

Cette étude a été reprise dans les différents travaux effectués au laboratoire de Chimie Analytique de l'I.N.S.C.I. de Rouen (1, 11, 83, 84).

On peut distinguer deux classes d'absorption :

- celles dûes aux vibrations du squelette naphtalènique
- celles dûes aux positions de substitution sur le cycle

I. VIBRATIONS DU SQUELETTE NAPHTALENIQUE

Le cycle naphtalènique, plan, appartient au groupe de symétrie D2h (66,85) et possède par conséquent un axe de symétrie d'ordre deux perpendiculaire au plan de la molécule, et un plan de symétrie perpendiculaire à ce dernier. On a donc 20 vibrations fondamentales actives en infrarouge

4 vibrations B1u
8 vibrations B2u
8 vibrations B3u

Les calculs de vibration du naphtalène ont été faits dans plusieurs publications (67,70 à 72, 74 à 80, 82, 86, 87, 89 à 91), mais nous n'avons conservé que les vibrations qui concordaient dans tous les cas, les bandes de combinaison et les harmoniques étant peu nombreuses dans nos attributions. Ces vibrations, notées N1 à N19 sont consignées dans le tableau (A). Nos suites sont attribuées aux vibrations du naphtalène dont la fréquence est voisine de cette observée sur les dérivés substitués étudiés. Il semble bien que ces bandes soient peu affectées par la substitution, comme l'ont indiqué LE CALVE-CLAVERIE, et CLAVERIE ET GARRIGOU-LAGRANGE (66,92)

Les bandes de combinaison et de couplage, ainsi que quelques suites non attribuées, sont notées N'0 à N'13 et sont consignées dans le tableau (B).

II. VIBRATIONS DUES AUX POSITIONS DE SUBSTITUTION SUR LE CYCLE

De très nombreux auteurs ont étudié la correlation qui existe entre certaines bandes d'absorption et le mode de substitution du naphtalène (86, 91 à 108)

Ce sont, comme dans le cas des dérivés benzèniques, des vibrations de déformation hors du plan des hydrogènes (γ C - H), fixés au noyau aromatique, dans le domaine 900-700 cm^{-1} ou leurs harmoniques, dans le domaine 2000-1650 cm^{-1}

Ces vibrations dépendent du nombre d'hydrogènes adjacents sur le noyau, et ces auteurs ont relié le nombre d'hydrogènes adjacents à la fréquence de ces bandes (105 à 108). Bien que les domaines d'attributions proposés par les différents auteurs se recouvrent et permettent par conséquent de confirmer la position des substituants sur le noyau, les fréquences des vibrations dépendent beaucoup de la nature des substituants. CAULLET, MAYER, MENTRE et VIREY (103) ont montré que dans le cas de dérivés naphtalèniques substitués en position-2, le domaine de variation de la vibration γ 1C-H de l'atome d'hydrogène isolé en position-1 est de 30 cm^{-1} environ.

L'influence de plusieurs substituants sur la vibration de plusieurs atomes d'hydrogènes adjacents est plus complexe en raison des couplages qui se produisent, et n'a pu être totalement déterminée. On ne peut donc pas reconnaître le type de substitution d'un naphtalène d'après son seul spectre infra-rouge. On peut utiliser ces pics pour confirmer une hypothèse sur la structure du composé étudié.

Nous avons adopté les notations suivantes :

P4 : bande d'absorption correspondant à 4 atomes d'hydrogène adjacents couplés.

P3 : bande d'absorption correspondant à 3 atomes d'hydrogène adjacents couplés.

P2 : bande d'absorption correspondant à 2 atomes d'hydrogène adjacents couplés.

P1 : bande correspondant à l'atome d'hydrogène isolé vibrant seul.

Les données concernant la trisubstitution étant très rares, nous avons dû faire l'hypothèse que les vibrations γ C-H du cycle naphtalènique dans le premier noyau sont peu perturbées par la substitution de l'autre noyau.

Suite	Ref. (69) cm^{-1}	Ref.(78) cm^{-1}	Ref.(76) cm^{-1}	Ref.(66) cm^{-1}	Ref. (64) cm^{-1}	Présent travail cm^{-1}	Modes de vibration (66, 87)
N1	3070	3072	3070			3000	vibration de valence C-H B3u
N2	3014	3014	3034		2910-3080	3000-3100	vibration de valence C-H B2u
N3	2994	2947	2942				vibration de valence C-H B2u
N4	2976	2976	2984				vibration de valence C-H B3u
N5	1716	1680	1723		1620-1695	vers 1640 masquée le + souvent par C=O.	vibration de valence C-C B3u
N6	1595	1595	1601	1596	1590-1510	1595-1610	vibration de valence C-C B2u
N7	1510	1510	1508	1509	1495-1510	1510-1530	vibration de valence C-C B3u
N8	1387	1387	1385	1389	1370-1410	1375-1410	vibration de valence C-C B2u
N9	1268	1268	1268	1266	1250-1310	1240-1255	déformation plane C-H B2u
N10	1211	1211	1143	1126 ou 1136	1200-1220	1195-1220	déformation plane C-H B3u
N11	1139	1139	1125	1126 ou 1136	1080-1040	1130-1160	déformation plane C-H B2u
N12	1011	1012	1012	1008	1000-1040	1005-1040	déformation plane C-H B3u
N13	957					925-975 perturb. par la subst.	vibration de déformation C-H B1u
N14	876	876	742	884	880-915	855-880	pulsation du squelette B3u
N15	825		620	618		810-835	déformation plane du squelette B2u
N16	782	782	780	783			vibration de déformation C-H hors du plan B1u
N17	618	752	581	658	610-670	610-645	déformation plane du squelette B3u
N18	475	475	475	475		460-480	déformation non plane du squelette B1u
N19	361	361	362	362		305-360	déformation plane du squelette B2u

TABLEAU - B -

Suite	Ref. (66) cm^{-1}	Ref. (12) cm^{-1}	Présent travail cm^{-1}	Modes de Vibrations Ref. (66)
N°0		1925-1975	1915-1975	Combinaison
N°1		1560-1590	1565-1590	Combinaison
N°2	1450-1465		1445-1485	Vibration de balancement Ag
N°3	vers 1320		1310-1345	Non attribuée
N°4	1160-1180		1150-1175	Vibration de déformation plane B1g
N°5	1050-1080		1075-1090	couplage de la vibration de balancement B1g avec les vibrations C-X
N°6	960-980		955-975	Vibration de déformation hors du plan Au ou B3g
N°7	910-740		725-730	non attribuée
N°8	635-660		655-670	non attribuée
N°9	520-575		555-600	couplage de la vibration de balancement B3u avec les vibrations C-X
N°10	525-540		520-545	non attribuée
N°11	490-530		495-500	vibration de balancement Ag
N°12	425-445		425-445	non attribuée
N°13	370-400		350-400	non attribuée

Nous avons donc interprété les spectres des dérivés trisubstitués par comparaison avec les spectres des dérivés disubstitués sur un noyau et α ou β monosubstitués sur l'autre noyau.

Les tableaux C, D et E suivants regroupent nos attributions en fréquence ainsi que celles de différents auteurs :

TABLEAU C

	P1 C-H 1H cm^{-1}	P2 C-H 3H cm^{-1}	p3 C-H 3H cm^{-1}	P4 C-H 4H cm^{-1}
Ref. (107	860-900	800-860	750-810	735-770
Ref. (105)	860-900	800-860	750-810	735-770
Ref. (99)	843-896	799-847	776-820	726-774
Ref. (96)	841-852	807-837	788-802	737-776
Ref. (83)	845-906	800-850	750-816	720-770
Ref. (11)	875-910	810-845	770-810	710-775
Ref. (91)	860-910	800-910	780-800	720-780
Présent travail (dérivés disubstitués et trisubstitués)	840-917	790-850	755-815	720-774

En fait le massif qui apparaît entre 1000 et 700 cm^{-1} est complexe : il y a en effet autant de vibrations de déformation γ C - H qu'il y a d'atomes d'hydrogènes sur le cycle. En général les absorptions les plus intenses correspondent aux vibrations dans lesquelles seuls les hydrogènes adjacents vibrent en phase (pics P1, P2, P3 et P4) (96)

De même que les dérivés substitués du benzène présentent entre 2000 et 1650 cm^{-1} un massif caractéristique du type de substitution permettant, selon COX (93) l'identification de celle-ci, les dérivés substitués naphtalèniques présentent quelques bandes d'absorption entre 2000 et 1650 cm^{-1}. WHIFFEN (109), FRIEDMAN (110) et CONSTANTINE (94) ont montré que les bandes les plus importantes de ce domaine sont des bandes de combinaison des vibrations γ C-H hors du plan entre 925 et 700 cm^{-1}. Les bandes, de faible intensité, qui apparaissent dans nos spectres peuvent être raisonnablement attribuées à de telles combinaisons.

Cependant, la présence d'une bande fondamentale, (par exemple C=O) entre 1650 et 1700 cm^{-1} empêche l'attribution dans ces régions.

TABLEAU - D - Dérivés disubstitués du naphtalène

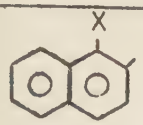
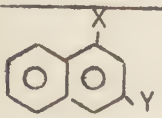
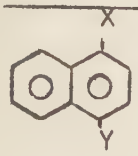
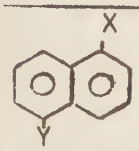
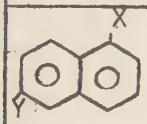
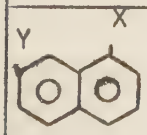
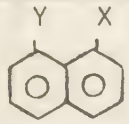
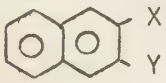
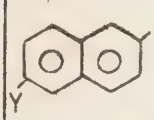
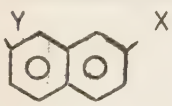
Type de substit.	P1 cm^{-1}	P2 cm^{-1}	P3 cm^{-1}	P4 cm^{-1}
		795-830		720-765
Ref. (101)		802-839		743-770
REf. (100)		813-807		740-746
Ref. (108)		800-860		735-770
Ref. (96)		807-813		737-746
Ref. (99)		799-835		722-753
				
Ref. (101)	860-898			746-773
		833		774
Ref. (101)		824-830		755-764
Ref. (100)		826-840		757-763
			780-795	
Ref. (101)			772-792	
Ref. (100)			775-787	
	875-890	830-840	780-800	
Ref. (101)		814-824	779-793	
	840-880	800-850	755-800	
Ref. (101)		823-833	732-754	
Ref. (100)	870-885	826	752	
Ref. (108)	860-900	800-860	750-810	

TABLEAU D - (suite)

Type de substit.	P1 cm^{-1}	P2 cm^{-1}	P3 cm^{-1}	P4 cm^{-1}
			755-770	
ref. (101)			814-822	
ref. (108)			750-810	
ref. (95)			744-772	
	870			750
ref. (101)	850-874			743-766
ref. (100)	870-877			
ref. (99)				
	870	820		
ref. (101)	85o-910	817-825		
ref. (100)		807-826		
	905	810		
ref. (101)	850-910	831-842		
ref. (100)	909-917	833-847		

X, Y = - OH - COO^- - COOH, - NH_3, - NH_2, - NO_2, - SO_3^- - $CONH_2$
(X, Y étant différents)

Les dérivés disubstitués -1,8 présentent en fait deux bandes caractéristiques entre 750 cm^{-1} et 850 cm^{-1}

- La bande comprise entre 750 et 770 cm^{-1}, correspond au pic P3 (95, 98)

- une bande comprise entre 805 et 840 cm^{-1} c'est-à-dire dans le région où l'on s'attend à trouver P2. Selon GROENEWEGE (98) cette bande serait dûe à une vibration de déformation hors plan (balancement) C-H inactive dans les dérivés benzèniques. Cette bande, dans le cas des dérivés trisubstitués -1, 8, 4, est évidemment masquée par le pic P2.

TABLEAU E - Dérivés trisubstitués du naphtalène

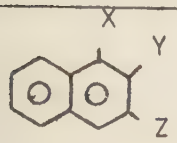
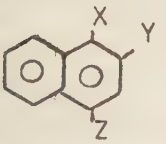
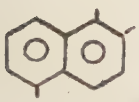
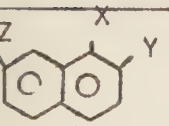
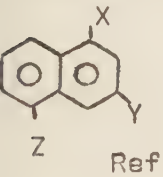
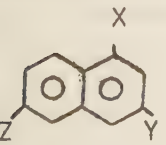
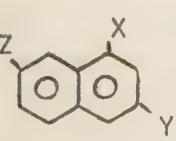
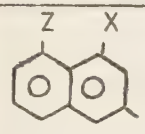
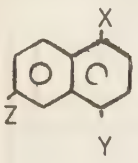
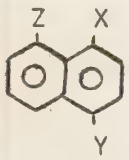
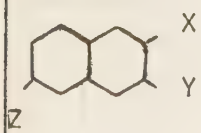
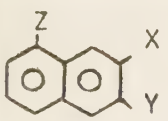
Type de substitution	P1 cm^{-1}	P2 cm^{-1}	P3 cm^{-1}	P4 cm^{-1}
 Ref. (99)	875			753 730-774
 Ref. (99)	890-905 884-902			760-770
 Ref. (111)		810-850 800-860	750-785 790-810	
	900	820		
 Ref. (108)	875-900 860-900		810-815 750-810	
	880-900	820-850		
	860-895	810-825		

TABLEAU E - (suite)

Type de substitution	P1 cm^{-1}	P2 cm^{-1}	P3 cm^{-1}	P4 cm^{-1}
	890-900		770-780	
Ref. (108)	860-900		750-810	
Ref. (95)	850-880		740-770	
	885-910	815-825		
		815-830	775-790	
Ref. (95)		790-840	740-770	
	870	830-850		
	870	830-850		

X, Y, Z = $-NH_3^+$, $-NH_2$, -COOH, $-COO^-$, $-SO_3^-$, $-NO_2$, -CN, -OH,

(X, Y, Z étant différents)

VIBRATIONS PROPRES DES SUBSTITUANTS

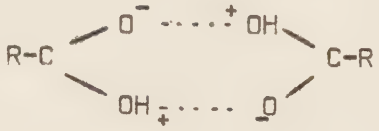
Nous nous sommes intéressés aux vibrations des substituants suivants :

- NH_3^+
- SO_3^-
- NO_2
- COOH
- CN
- OH

ABSORPTION PROPRE AU GROUPE COOH

La fonction acide carboxylique présente 9 bandes caractéristiques entre 3000 et 770 cm^{-1} (1 à 13) (tableau F), que nous avons noté C1 à C9.

Nous avons étudié ces acides à l'état solide, si bien qu'ils se trouvent le plus souvent associés par dimères, par suite de la formation de liaisons hydrogènes entre -OH et -C=O du groupement carboxylique :



Les acides carboxyliques ayant en ortho de la fonction acide carboxylique un groupement hydroxyle peuvent également présenter des liaisons hydrogènes intramoléculaires.

REGION 3000-2000 cm^{-1} (60,105 à 107, 112 à 115, 118 à 125)

Cette région est caractérisée par :

- L'absence de la bande C1 correspondant à la vibration de valence OH du monomère.
- Un massif caractéristique du groupe -COOH, se présentant sous forme d'une large bande d'absorption entre 2500 et 3000 cm^{-1} et dûe à la vibration de valence OH du dimère (126 à 128)

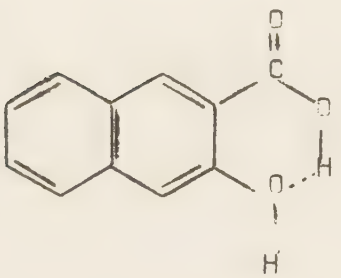
Les vibrations de valence carbone-hydrogène qui se placent dans cette région du spectre, ont une intensité beaucoup plus faible que ce massif.

Certains auteurs ont remarqué que cette bande pouvait être divisée en deux bandes C2A et C3B, respectivement entre 2800 et 3000 cm^{-1} et 2650 et 2500 cm^{-1}. BRATOZ (128) a décrit la bande C3B comme un satellite de la bande C2A, et explique ce dédoublement par des bandes de couplage dont l'intensité est augmentée par résonance de Fermi. Ainsi les bandes C5 (vers 1425 cm^{-1}) et C6 (vers 1275 cm^{-1}) permettent d'expliquer l'absorption vers 2700 cm^{-1} (128)

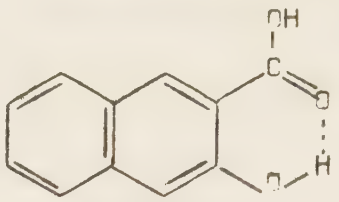
Il nous faut étudier de façon séparée le cas de l'acide hydroxy-3 naphtalènecarboxylique-2 dont le spectre est perturbé par la possibilité de deux types de liaisons hydrogène, intramoléculaires et intermoléculaires (129)

- C=O peut être lié par liaison hydrogène à un groupement O-H de COOH, et dans ce cas la fréquence de la vibration de valence C=O doit diminuer.

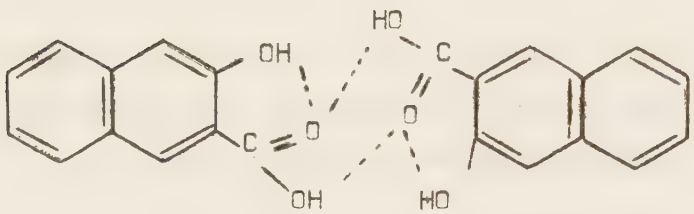
- O-H de COOH peut être lié par liaison hydrogène à un autre groupement que C=O de COOH, ce qui amène, à l'inverse du cas précéden une augmentation de la fréquence de la vibration de valence C = O



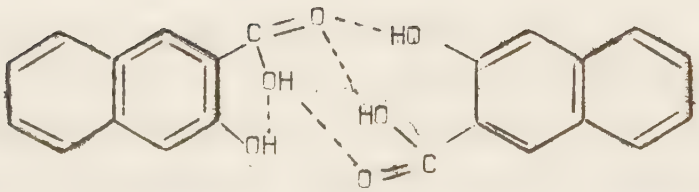
(1)



(2)



(3)



(4)

Nous observons pour cet acide une bande d'absorption, d'intensité moyenne, à 3285 cm^{-1}, différente de celles qui caractérisent les O-H monomères et les O-H associés, et que nous pouvons attribuer à un phénomène de chélation, comme l'ont observé NAKAMOTO et Coll. (130) dans le cas de l'acide salicylique.

Comme on ne peut choisir entre les formes (1) ou (2) d'après des considérations d'angles ou de distances, on pourrait penser à retenir la forme (1), le O-H carboxylique étant le plus acide des deux hydroxyles, le O-H naphtolique le plus basique, ou par la préférence de la configuration cis pour le groupement acide carboxylique. En fait BROOKES et Coll. (129) ont montré que la forme (2) est préférentielle.

Suite	Ref. (64) cm^{-1}	Ref. (2) cm^{-1}	Ref.(113) cm^{-1}	Ref. (117,110) cm^{-1}	Ref.(116) cm^{-1}	Présent travail cm^{-1}	Mode de vibrations (2, 113)
C1	3030-3110	3380-3450	3600		3000		vibration de valence O-H monomère
C2A	2815-3030	; 2900	3200-2400	2500-3100		2500-2660	vibration de valence O-H dimère et combinaison
C3B	2500-2665	2500			2500		
C4	1655-1700	1650-1704	1686-1705	1684-1711	1670	1680-1715	vibration de valence C = O dimère
C5	1405-1465			1418-1427		1415-1455	Combinaison de la vibration de valence C=O et de la déformation de la liaison O-H
C6	1240-1295			1280-1240		1250-1310	Combinaisonde la vibration de valence C=O et de la déformation hors du plan OH
C7	1240-1295	1150				1225-1255	Combinaison
C8	885-965		904-944	893-943	980	885-930	vibration hors du plan (dimère) O-H
C9	750-785	770-820			760	750-770	vibration de balancement hors du plan (dimère) O-H

Il est encore plus difficile de trancher entre les formes (3) et (4). Certains auteurs ont émis l'hypothèse que l'état d'hybridation préféré de l'atome d'oxygène du groupement C=O fait intervenir des orbitales p relativement pures, avec deux électrons dans l'orbitale 2s. Selon eux la variation d'énergie orbitale 2s→ orbitale 2p est grande, si bien que l'oxygène du carbonyle ne doit pas avoir nécessairement deux paires d'électrons pour la liaison hydrogène (129).

VIBRATION DE VALENCE C=O (dimère)

C'est la vibration qui a été la plus étudiée (60, 105 à 107 112 à 115, 118 à 125)

Sa position est influencée par :

- la dimérisation consécutive à l'état physique
- La présence de doubles liaisons conjuguées avec C=O
- La chélation
- Un substituant électronégatif en α

Pour les composés "normaux" (c'est-à-dire n'ayant pas un substituant enortho de la fonction acide carboxylique, ou n'étant pas du type acide x-8 naphtalènecarboxylique-1, avec x = O-H ou NH_2), la fréquence de la vibration de valence C=O se situe entre 1715 et 1680 cm^{-1}, correspondant donc à un état dimérisé. Elle est d'ailleurs légèrement plus basse pou les acides hydroxy naphtalènecarboxyliques que pour les acides amino carbox et hydroxy naphtalènesulfoniques.

Cette bande peut être dédoublée sous l'influence de liaisons hydrogène : les schémas (1), (2), (3), (4) montrent en effet que la liaison C=O n'est pas unique, ayant un C=O libre et un C=O lié par liaison hydrogène. (60,105 à 107, 112 à 115, 118 à 125). C'est néttement le cas des acides carboxy-3 hydroxy-8 naphtalènesulfonique-2, amino-4 carboxy-7 naphtalènesulfonique-2, nitro-3 carboxy-4 naphtalènesulfonique-1, carboxy-1 naphtalènesulfonique-2 sel de sodium, carboxy-5 nitro-7 naphtalènesulfonique-2, métahydroxybenzoïque.

Nous avons observé, pour certains de nos produits, soit une fréquence de vibration de valence C=O élevée (supérieure à 1710 cm^{-1}), soit une fréquence de vibration de valence C=O assez basse (inférieure à 1675 cm

Cas où la fréquence de vibration de valence C=O est supérieure à 1710 cm^{-1}

C'est le cas des acides suivants :

	fréquence cm^{-1}
acide hydroxy-5 carboxy-3 naphtalènesulfonique-2	1750
acide amino-8 carboxy-3 naphtalènesulfonique-2	1728
acide carboxy-1 naphtalènesulfonique-2 sel de Na	1740
acide amino-1 carboxy-5 naphtalènesulfonique-2	1715
acide amino-5 carboxy-6 naphtalènesulfonique-1	1728
acide amino-5 carboxy-4 naphtalènesulfonique-2	1711

Selon FARMER (131) une augmentation de la fréquence de vibration de valence C=O se produit dans le cas où les spectres sont effectués en phase solide dans un halogènure alcalin, par suite d'interactions avec cet halogènure.

Cas où la fréquence de la vibration de valence C=O est inférieure à 1675 cm^{-1}

C'est surtout le cas des acides présentant le groupement -O-H en ortho de la fonction acide carboxylique (132)

	ν C=O cm^{-1}
acide amino-3 naphtalènecarboxylique-2	1665
acide hydroxy-2 naphtalènecarboxylique-1	1647
acide hydroxy-3 naphtalènecarboxylique-2	1672
acide hydroxy-8 naphtalènecarboxylique-1	1662
acide hydroxy-1 naphtalènecarboxylique-2	1642

Cette diminution de fréquence peut s'expliquer par la chélation, qui en empêchant le groupement C=O de vibrer librement, provoque une diminution plus ou moins grande de la fréquence correspondante. Aussi, pour la série benzènique, les résultats sont les suivants :

	acide ν C=O cm^{-1}	sel de sodium ν C=O cm^{-1}
acide ortho hydroxybenzoïque	1665	1600
acide méta hydroxybenzoïque	1705 (dédoublée)	1624
acide para hydroxybenzoïque	1688	1614

L'acide carboxy-4 nitro-3 naphtalènesulfonique présente une fréquence de la vibration de valence C = O à 1625 cm^{-1}, fréquence qui est anormalement basse, interprétable par la présence du groupement NO_2 fortement attracteur d'électrons, la conjugaison ainsi produite provoquant un abaissement de la vibration de valence.

VIBRATION C5

Elle se situe pour nos produits entre 1415 et 1455 cm^{-1}, son intensité étant le plus souvent faible (115, 118, 133). FLETT prétend que cette bande se déplace, pour certains acides carboxyliques en sens inverses de la bande C4 sous l'influence de la substitution ou de la chélation. Nous n'avons pu vérifier cette hypothèse, les déplacements étant assez faibles d'une part, et ne se produisant pas toujours d'autre part.

	C4 cm^{-1}	C5 cm^{-1}
acide hydroxy-3 naphtalènecarboxylique-2	1672	1446
acide hydroxy-2 naphtalènecarboxylique-1	1647	1442
acide hydroxy-1 naphtalènecarboxylique-2	1642	1434
acide carboxy-5 amino-1 naphtalènesulfonique-2	1715	1400
acide carboxy-3 amino-8 naphtalènesulfonique-2	1728	1389
acide ortho hydrobenzoique	1665	1449

L'acide carboxy-4 nitro-3 naphtalènesulfonique-1 se comporte encore de façon anormale (C4 et C5 à 1625 et 1430 cm^{-1} respectivement)

VIBRATIONS C6 - C7

Ce sont deux bandes de combinaison dont les vibrations se trouvent dans des domaines très voisins. La vibration C6 se situe entre 1250 et 1295 cm^{-1} son déplacement étant le plus souvent du même sens que celui de la vibration C4.

	C4 cm^{-1}	C6 cm^{-1}
acide hydroxy-2 naphtalènecarboxylique-1	1647	1255
acide hydroxy-1 naphtalènecarboxylique-2	1642	1260
acide ortho hydroxy benzoïque	1665	1255

La vibration C7 se situe entre 1225 et 1255 cm^{-1} mais se confond souvent avec la vibration N9 du naphtalène.

VIBRATIONS C8 - C9

Ce sont des vibrations hors du plan C-H et les vibrations de balancement OH

La vibration C8 se situe entre 885 et 930 cm^{-1} et à une intensité moyenne.

La vibration C9 se situe entre 750 et 770 cm^{-1}, son intensité étant moyenne, ce qui permet quelquefois de la distinguer de la vibration correspondant au pic P4.

Le rapport des intensités des bandes C3A, C4, C5, C6, C7 est à peu près 1/5/2/3/1, comme l'a remarqué FLETT (118)

VIBRATIONS PROPRES AU GROUPEMENT SO_3^-

Si les données de la littérature sont assez abondantes sur la spectroscopie infra-rouge des groupes soufrés (2, 105 à 107, 114, 115, 117, 119, 120, 125, 134 à 151), les acides sulfoniques et leurs sels ont été par contre peu étudié (2, 152, 153, 158, 159)

Le groupement sulfonique, tétraédrique, présente 4 bandes d'absorption en infra-rouge, entre 1200 et 500 cm^{-1}, notées S1, S2, S4 et S5, le vibrateur C-S pouvant également donner une vibration notée S3. (tableau G)

Tableau G

Suite	Ref. 2	Ref. 152	Ref. 154	Ref. 117	Présent travail	Modes de vibrations (2, 117)
S1	1160-1200	1170-1190	1120-1230	1130-1280 max. vers 1195	1160-1234	vibration de valence S-O antisym.
S2	1010-1075	1040-1064	1025-1080	1022-1079	1022-1067	vibration de valence S-O symétrique
S3	650-700		587-708		625-700	vibration de valence C-S
S4	500-600				575-635	vibration de déformation plane S-O antisym.
S5					500-580	vibration de déformation plane S-O symétrique

VIBRATIONS S1 et S2

Ce sont les vibrations les plus importantes du groupe, qui permettent d'identifier à coup sur celui-ci. Elles correspondent aux vibrations de valence S-O symétrique et antisymétrique (1160-1234 cm^{-1} et 1022-1067 cm^{-1} respectivement) (2, 105 à 107, 114, 115, 117, 119, 120, 125 134 à 153) séparées par environ 130 à 140 cm^{-1}.

En fait, la vibration S-O antisymétrique présente un massif très large, de grande intensité, avec 3 ou 4 sous-pics, le pic de plus grande fréquence étant souvent le plus intense. En effet il est admis que les trois oxygènes du groupe SO_3 ne sont pas totalement équivalents, comme l'ont observé HALL et MASLEN (136, 137). Les fréquences des vibrations pour les trois liaisons soufre-oxygène sont donc différentes. D'autres phénomènes peuvent également intervenir : intéraction de la vibration S-C, ainsi que les harmoniques des vibrations S4 et S5, dont l'intensité peut être augmentée par résonance de Fermi (155).

Il est possible de trouver une relation entre la fréquence de la vibration de valence antisymétrique $\nu_{antisym}$ et la fréquence de la vibration de valence symétrique ν_{sym}

$$\nu_{antisym} = 1,128\ \nu_{sym} - 5 \quad \text{en } cm^{-1} \qquad \text{(relation 1)}$$

(voir 5ème partie, figure 8)

Bien que la corrélation soit moyenne (le coefficient de corrélation déterminé par une méthode de régression linéaire est de 0,74) cette relation peut, dans certains cas, permettre l'identification du pic correspondant à la vibration antisymétrique, la bande de vibration étant unique et facile à déterminer (elle ne présente un doublet, à 1045 et 1055 cm^{-1}, que dans le cas du sel de potassium de l'acide nitro-4 amino-7 naphtalènesulfonique-1). La relation (1) est différente de celle déterminée par VIREY $\nu_{antisym} = -367 + 0,788\ \nu_{sym}$ (2) mais se rapproche de celle de BELLAMY et WILLIAMS (125), établie pour les dérivés du type XSO_2Y, plus générale que celle de VIREY

$$\nu_{antisym} = -359 + 1,470\ \nu_{sym}$$

VIBRATION DE VALENCE C-S (2, 105, 145, 154, 156, 157)

La fréquence de cette vibration est très mal définie, son domaine variant beaucoup selon les différents auteurs :

VIREY (2)	650-700 cm^{-1}
BELLAMY (105)	600-700 cm^{-1}
HAM et HAMBLY (156)	687-753 cm^{-1}
MALEWSKI et WEIGMANN (145)	652-775 cm^{-1}
COLTHOP et Col. (154)	587-708 cm^{-1}
CYMERMAN et WILLIS (157)	673-702 cm^{-1}

L'intensité de cette vibration est faible en général, et dans nos spectres d'acides sulfoniques nous avons assigné cette vibration S3 à la bande d'intensité variable entre 625 et 700 cm^{-1}

VIBRATION DE DEFORMATION S4 et S5 (142,145, 156)

Nous les trouvons, pour S4 entre 575 et 635 cm^{-1}, et pour S5 entre 500 et 580 cm^{-1}. Elles sont cependant assez difficiles à préciser par suite de la complexité de la région 400-600 cm^{-1}

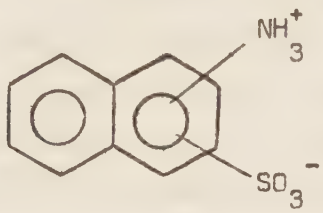
VIBRATIONS PROPRES AU GROUPE NH_3^+

Il est reconnu depuis très longtemps que les acides amino naphtalène carboxyliques et amino naphtalènesulfoniques présentant une structure zwitterionique à l'état solide (135 à 137, 159)

$$NH_3^+ - R - COO^-$$

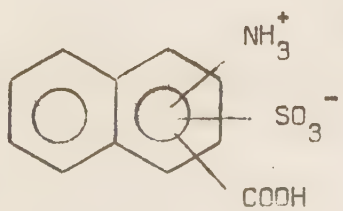
$$NH_3^+ - R - SO_3^-$$

CAULLET, MAYER, MENTRE et VIREY on montré, d'après les différences importantes observées entre les spectres d'absorption infrarouge des acides libres et ceux de leurs sels de potassium, que les acides monoamino naphtalènemonosulfoniques sont, en phase solide, sous forme zwitterionique :



MENTRE (64) a étudié les différences observées entre les spectres des acides mono amino naphtalènemonocarboxyliques et monoamino benzènemonocarboxyliques : les acides amino-3, -5 et 6 naphtalènecarboxylique-1 et amino-3 benzènecarboxylique-1 présentent des bandes correspondant aux absorptions des groupes NH_3^+ et COO^-, alors que les acides amino-4 naphtalènecarboxylique-1, amino-1, -3, -4 naphtalènecarboxylique-2, amino-2 -4 benzènecarboxylique-1 présentent des bandes correspondant aux absorptions des groupes NH_2 et COOH.

Nous avons vérifié ces conclusions sur les acides amino carboxy naphtalènesulfoniques, qui sont, sous forme solide, sous forme zwitterionique :



Il en est de même des acides amino cyano et amino nitro naphtalènesulfoniques.

Les fréquences correspondant aux absorptions du groupe NH_3^+ (notées E1 à E6 tableau H) apparaissent dans les mêmes domaines que les absorptions du squelette naphtalènique rendant les attributions souvent délicates

VIBRATIONS E1 et E2

Elles correspondent aux vibrations de valence NH_3^+ antisymétriques et symétriques.

La forme du massif E1, de 2900 à 3100 cm^{-1} est expliquée p un défaut d'équivalence des atomes d'hydrogène fixés sur l'azote (135 à 13 l'un des atomes d'hydrogène étant très différents des deux autres. Normalement on devrait obtenir deux bandes distinctes et nettes attribuables aux vibrations de valence symétrique et antisymétrique de la liaison N-H.

L'absorption centrée vers 2600 cm^{-1} peut être attribuée, comme dans le cas du groupe COOH, à une résonance de Fermi entre plusieurs modes de déformation plane, et les vibrations de valence N-H. La fréquence est alors nettement abaissée et l'intensité de l'absorption croît (64)

VIBRATION E3

Elle apparaît, de 1590 à 1640 cm^{-1}, à la fois dans le spectre des acides et des sels, mais son intensité est très diminuée dans le cas des acides libres. Elle est sans doute attribuable à la vibration de déformation NH_3^+ antisymétrique ou à une vibration de déformation N-H

VIBRATION E4

De 1510 à 1570 cm^{-1} elle n'existe que dans les acides libres et nous l'avons attribué à la vibration de déformation NH_3^+ symétrique.

vibration E5 et E6

La vibration E5 (de 1300 à 1360 cm^{-1}) est attribuée à la vibration de valence C-N (161, 162)

La vibration E6 (de 1090 à 1150 cm^{-1}) est attribuée à la vibration de déformation symétrique dans le plan de NH_3^+ .

Bien souvent, comme dans le cas des deux dernière vibrations, elles sont très difficiles à différencier des vibrations propres du cycle naphtalènique.

TABLEAU H

Suite	Ref. (64) cm^{-1}	Ref. 103) cm^{-1}	Ref. (60) cm^{-1}	Ref. (112) cm^{-1}	Ref. (2) cm^{-1}	Présent travail cm^{-1}	modes de vibrations (2,64,60)
E1	2900-3000 2800-2900	2820-2930	3000-3100		vers 2900	2900-3100	vibration de valence NH_3^+ antisymétrique
E2	2600	2630-2800 2570-2670	2900-3000		vers 2700	2580-2680	vibration de valence NH_3^+ symétrique et combinaisons
E3	1560-1640	1590-1630	1640-1660	1573-1660	1640	1510-1570	vibration de déformation plane NH_3^+ antisymétrique
E4	1510-1560	1510-1550	1511-1515	1445-1544	1530	1510-1570	vibration de déformation plane NH_3^+ symétrique
E5	1320-1390				1306-1358	1300-1360	vibration de valence C-H
E6	1100-1260		1210-1220	1060-1260	1100-1150	1090-1150	vibration de déformation dans le plan (en ciseaux NH_3^+

ABSORPTION PROPRE AU GROUPE NO_2

Le groupement NO_2 possède 5 vibrations caractéristiques Dans la région étudiée :

- deux vibrations de valence symétrique et antisymétrique vers 1530 cm^{-1} et 1350 cm^{-1}
- une vibration de déformation de l'angle O-N-O vers 860 cm^{-1}
- une vibration de déformation hors du plan, vers 530 cm^{-1}
- une vibration de balancement hors du plan, vers 750 cm^{-1}

Ces vibrations sont notées T1 à T5 dans nos attributions. (tableau K)

Le groupe NO_2 étant plan, est par conséquent sensible aux phénomènes de conjugaison et de résonance, les vibrations de valence symétrique et antisymétrique sont donc sensibles à la présence d'un substituant donneur ou accepteur d'électrons.

1 - Vibration de valence antisymétrique NO_2 (11, 105, 107, 114, 115, 163 à 165, 168

Un substituant électronégatif en position ortho ou para du groupement NO_2 augmente la fréquence de cette vibration, alors qu'un substituant donneur d'électrons diminue sa fréquence. (163, 166,167). De tels composés s'écartent de la relation linéaire (5ème partie, figure 7) que nous avons déterminé entre les fréquences des vibrations de valence symétriques et antisymétriques :

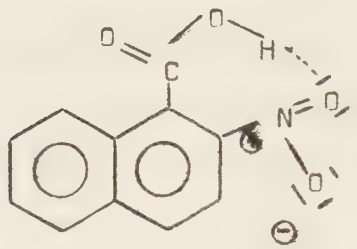
$$\nu_{antisym} = 1{,}421\ \nu_{sym} - 815 \qquad cm^{-1}$$

Bien que la corrélation obtenue soit moyenne (le coefficient de corrélation, déterminé par une méthode de régression linéaire, est de 0,80), cette relation linéaire entre les deux fréquences a été observée par FLETT (117) qui n'en donne pas la forme, de nombreux composés s'écartant trop de cette relation linéaire. En fait toutes les relations linéaires entre la fréquence de la vibration de valence symétrique et la fréquence de la vibration de valence antisymétrique d'une part, entre ces mêmes fréquences et les facteurs de Hammett d'autre part, ont été établies à partir de fréquence de produits en solution (166, 167).

Cependant nous avons remarqué que :

La fréquence de la vibration de valence antisymétrique de l'acide nitro-3 cyano-4 naphtalènesulfonique-1 est très élevée (1545 cm^{-1}), par suite de la présence du groupement cyané, fortement attracteur d'électrons, en ortho du groupement NO_2

De même la fréquence de la même vibration de l'acide carboxy-4 nitro-3 naphtalènesulfonique-1 se situe à 1550 cm^{-1}, par suite de la présence en ortho du groupement carboxylique, attracteur d'électrons. Cependant dans le cas de cet acide interviennent aussi l'effet stérique du groupement carboxylique ainsi que la possibilité de liaisons hydrogène intramoléculaires. L'effet de ce dernier sur la fréquence est néanmoins peu important (170



2 - Vibration de valence symétrique NO_2

$$\nu_{sym} = 1352 \pm 15\ cm^{-1}$$

Moins intense que la première, cette vibration est surtout sujette au couplage avec le noyau aromatique et il semble qu'elle soit peu sensible à la nature des autres substituants (114, 163)

Dans le cas de l'acide carboxy-4 nitro-3 naphtalènesulfonique-1 deux effets s'opposent ($\nu_{sym} = 1345 cm^{-1}$)

- la présence du groupe acide carboxylique, volumineux, en ortho, qui a pour effet d'augmenter la fréquence (171 à 173)
- la liaison hydrogène intramoléculaire $O{=}C - OH \ldots O = \overset{+}{N} - O^-$ qui a pour effet de diminuer la fréquence.

3 - Autres modes de vibrations du groupe NO_2 (59,114, 134, 168, 169)

- attribution de la suite vers 860 cm^{-1}. L'origine de cette vibration est contreversée : certains auteurs l'attribuent à la vibration de valence C-N couplée avec le noyau aromatique (174), d'autres à la vibration de déformation plane NO_2 (175). Cette hypothèse étant la plus souvent retenue (59) nous avons donc attribué cette suite à une déformation plane

du groupe NO_2. Son attribution en fréquence est quelquefois délicate par suite de la présence des bandes P1 et P2 du naphtalène.

- attribution de la suite vers 530 cm^{-1}. De même que la bande précédente, l'absorption à 530 cm^{-1} environ a toujours été assignée au groupement NO_2, mais son origine est très discutée. GARRIGOU-LAGRANGE et LEBAS (59, 168) ont montré qu'elle devait être attribuée à la vibration de balancement dans le plan. Cette vibration se retrouve dans tous nos composés nitrés et présente une faible intensité.

- attribution de la suite à 730 cm^{-1}. Cette bande est assignée à la vibration de balancement hors du plan NO_2 (59,168). Elle est nettement plus intense que la vibration précédente.

TABLEAU - K -

	Ref.(163) cm^{-1}	Ref. (168) cm^{-1}	Présent travail cm^{-1}	Modes de vibration (163)
T1	1490-1560	1506-1538	1510-1544	vibration de valence antisymétrique
T2	1300-1360	1334-1350	1337-1366	vibration de valence symétrique
T3		vers 860	850-915	vibration de déformation de la liaison NO_2
T4		vers 730	720-755	vibration de balancement NO_2 hors du plan
T5		vers 530	510-580	vibration de balancement NO_2 dans le plan

ABSORPTION PROPRE AU GROUPE -C≡N

Le groupement nitrile donne lieu à trois vibrations infra-rouge que nous avons noté X1, X2 et X3 (tableau L)

Tableau L

Vibration	Ref. 59, 176 cm^{-1}	Ref 177 cm^{-1}	Ref. 178 cm^{-1}	Présent travail cm^{-1}	Mode de vibration (176)
X1		2240-2260	2240	2235-2250	vibration de valence C ≡ N
X2	541-563	380	385-350	540-580	vibration de déformation de la liaison C ≡ N
X3	310-375	130		330-385	vibration de déformation hors du plan C ≡ N

VIBRATION C≡N

C'est la vibration la plus étudiée (59, 117, 176 à 183). Son intensité et sa fréquence sont influencées par le caractère + M ou - M du substituant. Le groupe $-NH_2$' donneur d'électrons, diminue la fréquence de la vibration de valence C ≡ N et augmente son intensité. Par contre le groupement $-NO_2$, fortement attracteur d'électrons, augmente la fréquence de la bande et diminue son intensité. (117, 179 à 182).

	fréquence de la vibration de valence C≡N cm^{-1}
acide amino-4 cyano-7 naphtalènesulfonique-1	2240
acide nitro-4 cyano-7 naphtalènesulfonique-1	2249
acide amino-3 cyano-7 naphtalènesulfonique-1	2232
acide nitro-3 cyano-7 naphtalènesulfonique-1	2242
acide amino-5 cyano-2 naphtalènesulfonique-1	2230
acide nitro-5 cyano-2 naphtalènesulfonique-1	2244

VIBRATIONS X2 et X3

L'attribution et la fréquence de ces bandes est très contreversée selon les auteurs (59, 176 à 178, 184) d'autant plus que ces absorptions se trouvent dans des régions spectrales où l'on attend des vibrations de squelette. Certaines fréquences attribuées au cycle naphtalènique peuvent appartenir au groupement C≡N. Il ne paraît cependant pas douteux de penser que les fréquences infra-rouges à 540-580 cm^{-1} et à 330-385 cm^{-1} sont liées à la présence du groupe C≡N.

Les vibrations de la liaison C-C≡N n'ont pas été situées.

Le vibrateur -O-H a surtout été étudié dans le cas des dérivés phénoliques mono ou polysubstitués, en solution dans le tétrachlorure de carbone ou le chloroforme, les études portant en général sur la vibration à 3300 cm^{-1}.

L'étude infra-rouge des produits hydroxylés est extrêmement complexe par suite des associations moléculaires qui peuvent se produire. Cependant nous avons pu distinguer 5 vibrations du groupement -O-H notées H1 à H5 (2, 66, 105 à 107, 115, 119 à 121, 134, 183, 185, 186).

	Ref. (2) cm^{-1}	Présent travail cm^{-1}	Mode de vibration (2)
H1	vers 3300	3230-3590	vibration de valence O-H
H2	vers 1630	1605-1635	vibration de valence C-O
H3	1370-1350	1345-1385	déformation plane O-H
H4	1140-1080	1105-1135	vibration de déformation O-H
H5	835-770	825-865	vibration de balancement O-H

La vibration H1 a une intensité moyenne, et correspond à la vibration de valence O-H. Cette vibration disparaît dans le cas des dérivés ortho : acide hydroxy-2 naphtalènecarboxylique-1, acide hydroxy-3 naphtalènecarboxylique-2, acide hydroxy-8 naphtalènecarboxylique-1, acide hydroxy-1 naphtalènecarboxylique-2.

Les autres bandes d'absorption dûes au groupe O-H peuvent être attribuées comme suit :

- vibration H_2 : vibration de valence C-O, d'intensité très variable, très faible dans les dérivés ortho ou péri (acide hydroxy-2 naphtalènecarboxylique-1, hydroxy-1 naphtalènecarboxylique-2, hydroxy-3 naphtalènecarboxylique-2, hydroxy-5 carboxy-6 naphtalènesulfonique-1, hydroxy-7 carboxy-6 naphtalènesulfonique-1) disparaissant même dans le cas de l'acide hydroxy-8 naphtalènecarboxylique-1.

La fréquence de cette vibration est comprise entre 1630 et 1640 cm^{-1} pour les composés n'ayant pas de groupement en ortho. Dans le cas des acides ortho hydroxy naphtalènecarboxylique la fréquence s'abaisse à 1605 cm^{-1} environ.

- vibration H3 : vibration de déformation O-H, de 1345 à 1385 cm^{-1}, d'intensité variable, disparaissant également dans le cas des dérivés ortho ou péri.

- vibration H4 : vibration de déformation O-H de 1105 à 1135 cm^{-1}

- vibration H5 : vibration de déformation O-H de 825 à 865 cm^{-1}

L'étude des spectres infra-rouge permet donc de distinguer et d'attribuer, les fréquences d'absorption du cycle naphtalènique d'une part, des substituants d'autre part. Les vibrations naphtalèniques sont plus facilement attribuables, étant donné le grand nombre de composés étudiés.

Cependant une étude spectrale en phase solide se révèle rapidement insuffisante. Ainsi il est très difficile de relier, dans une telle étude, les variations de fréquences de certaines vibrations (vibrations de déformation C-H par exemple) aux constantes des substituants (constantes de Hammett, de Thiret). Il serait très intéressant de pouvoir effectuer une étude spectroscopique des dérivés naphtalèniques en solution ce que ne permet pas la très faible solubilité de ces dérivés dans les différents solvants organiques utilisés en spectroscopie infra-rouge.

TROISIEME PARTIE

ETUDE DANS L'ULTRAVIOLET

MESURE DES CONSTANTES DE

DISSOCIATION ACIDE-BASE

Dans le cadre de cette étude d'acides amino carboxy naphtalènesulfoniques, nous nous sommes proposés de mesurer les pK de ces acides en solution aqueuse.

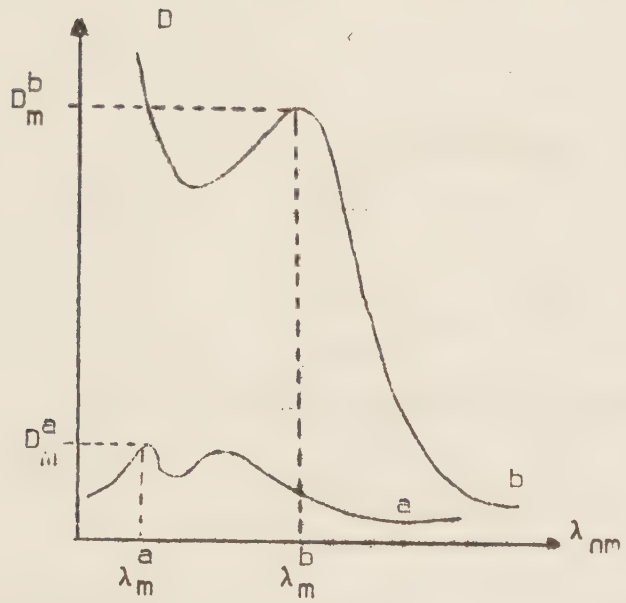
Les spectres ultraviolet constituent un moyen d'étude de ces acides en solution, et permettent de mesurer le pK par une méthode spectrophotométrique, plus précise en général que la méthode électrique, certains produits étudiés étant très peu solubles dans l'eau.

Il n'existe dans la littérature aucune donnée concernant les spectres ultraviolet et les pK des acides amino carboxy naphtalènesulfoniques, amino cyané naphtalènesulfoniques amino nitro naphtalènesulfoniques

SPECTRES ULTRAVIOLET

Les conditions expérimentales sont données en 5ème partie, annexe II

En ce qui concerne les spectresU.V. les constantes intéressantes sont les longueurs d'onde du maximum d'absorption λ_m et le coefficient d'extinction molaire ε_m pour cette longueur d'onde.



en milieu nettement basique, on obtient le spectre de la forme basique b ; en milieu fortement acide, on obtient le spectre de l'ion conjugué (forme acide a).

Dans les deux cas, ε_m est déduit de la mesure de D_m par la formule :

$$D_m = \varepsilon_m lc$$

l étant exprimé en centimètres
c étant exprimé en moles par litre.

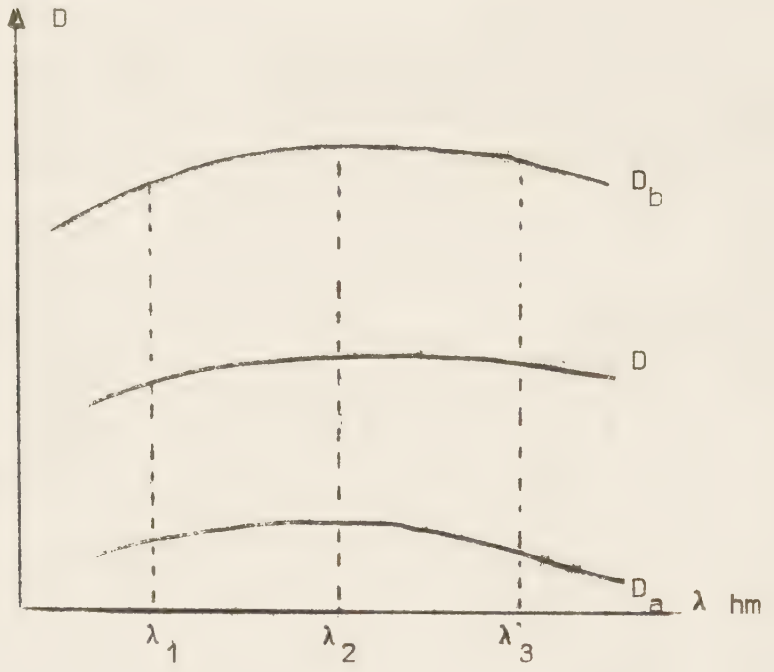
La précision est voisine de 1 nm pour λ_m. Les densités optiques sont reproductibles à 1% près.

DETERMINATION SPECTROPHOTOMETRIQUE DU pK

De très nombreux auteurs ont utilisé la méthode spectrophotométrique pour la détermination des constantes acido-basiques (187, 188 192, 194, 195, 197, 204)

Nous prendrons l'exemple des naphtylamines. Le cas le plus simple est celui où l'ion naphtylaminium absorbe très peu dans la région où la densité optique est maxima pour la base naphtylamine. La concentration

totale en amine étant maintenue constante, et la loi de Beer Lambert étant suivie pour chaque longueur d'onde, on peut donc écrire, pour chaque longueur d'onde :



$$C = C_a + C_b$$

$D_a = \varepsilon_a l C_a$ à pH très acide, C_a étant la concentration en forme acid

$D_b = \varepsilon_b l C_b$ à pH très basique, C_b étant la concentration en forme basique.

$D = l(\varepsilon_a C_a + \varepsilon_b C_b)$ à pH intermédiaire

d'où

$$\frac{C_b}{C_a} = \frac{D - D_a}{D_b - D}$$

La constante d'acidité, K_a, relative à l'équilibre

$$Ar - NH_3^+ \rightleftharpoons H^+ + Ar - NH_2$$

est donnée par

$$K_a = \frac{a_H + a_b}{a_a} = a_{H^+} \frac{C_b}{C_a} \gamma \qquad \text{avec } \gamma = \frac{\gamma_b}{\gamma_a}$$

La correction d'activité γ_a est calculée par la formule de Debye-Huckel

$$\log \gamma_a = - \frac{A \sqrt{\mu}}{1 + Br \sqrt{\mu}} \quad \text{avec } z_a = 1$$

dans laquelle pour l'eau à 25°C A = 0,509

B = 0,329 (199)

r est le rayon en angstroems de l'ion naphtylaminium. Il est voisin de 10 Å . On a donc :

$$\log \gamma_a = - \frac{0,509 \sqrt{\mu}}{1 + 3,29 \sqrt{\mu}}$$

Le choix des concentrations est guidé à la fois par la nécessité d'obtenir une densité optique ni trop faible ni trop grande dans la région de longueur d'onde intéressante, et aussi par la validité de la loi de Beer Lambert. Les concentrations n'ont jamais excédé 5.10^{-4} mole/litre.

CALCUL DU pK. CAS GENERAL.

Il est le plus souvent possible de trouver une région de longueur d'onde pour laquelle l'amine est absorbante tandis que l'ion naphtylaminium présente un spectre régulier correspondant à une densité optique faible.

L'équation

$$K_a = a_{H^+} \frac{C_b}{C_a} \gamma \qquad (1)$$

peut s'écrire sous la forme

$$pK_a = pH - \log \gamma - \log \frac{D - D_a}{D_b - D} \qquad (2)$$

En construisant la droite

$$\log \frac{D - D_a}{D_b - D} = f \ (pH - \log \gamma)$$

On peut en déduire pK, intersection de cette droite et de l'axe d'ordonnée nulle.

Le pH étant mesuré à 0,02 près, l'erreur maxima sur la détermination du pK est de 0,04.

CAS OU LE pK EST INFERIEUR A 3

Lorsque la base est très faible (cas des naphtylamines substituées par un groupement nitré ou cyané), il est nécessaire de se placer en milieu fortement chlorhydrique (presque 1N) pour obtenir le spectre de l'ion pur.

Cependant pour les pH inférieurs à 2, nous sommes amenés à utiliser l'équation de Debye-Huckel à des forces ioniques où elle est très certainement inapplicable. Les résultats correspondants sont alors donnés sous toute réserve.

CAS DES ACIDES AMINO CARBOXY NAPHTALENESULFONIQUES ET HYDROXY NAPHTOIQUES

a) le cas des acides hydroxy naphtalènecarboxyliques est identique au cas général, dans la mesure où l'on opère à une valeur du pH telle que l'autre groupe reste inchangé. Tant que le pH n'est pas trop élevé λ_m correspond à la forme moléculaire Ar - OH , à pH élevé, λ_m subit un déplacement bathochrome qui correspond à l'apparition de la forme ionique $Ar - O^-$, plus conjuguée que la forme moléculaire. Le pH à partir duquel λ_m augmente se situe vers pH 7 (200).

b) Par contre dans le cas des acides amino carboxy naphtalènesulfoniques, les pK étant très rapprochés, cette condition n'est pas réalisée.

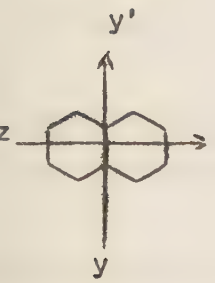
EXISTENCE DES POINTS ISOBESTIQUES

Le seul facteur qui commande l'existence d'un (ou de plusieurs) points isobestiques est la possibilité d'égalité, dans une région examinée du spectre, pour une (ou pour plusieurs) longueurs d'onde, entre $\varepsilon_{\text{forme moléculaire}}$ et $\varepsilon_{\text{forme ionisée}}$, quelle que soit la nature respective des bandes de la forme moléculaire et de la forme ionisée.

IDENTIFICATION DES BANDES

L'objet de notre travail étant essentiellement, à l'origine la mesure des pK, nous n'avons pas cherché, en général, à enregistrer le spectre complet des divers composés étudiés. Il est cependant intéressant de déterminer la nature des bandes observées, en vue de la discussion des effets des substituants sur la position et l'intensité de ces bandes.

Les transitions $\pi \longrightarrow \pi^*$ entre les état énergétiques des électrons π du naphtalène lui-même donnant lieu à trois bandes (191, 201)



- la bande notée C, λ_m = 295 - 320 nm, log ε = 2,3 - 2,5 attribuée à une polarisation le long de l'axe zz'
- la bande notée B λ_m = 250 - 290 nm, log ε = 3,2 - 3,7 faisant intervenir une polarisation de la molécule selon l'axe yy'
- la bande notée A λ_m = 220 nm, log ε = 5, d'origine très discuté suivant les auteurs (191, 201)

Certains auteurs (191, 201 à 203) ont noté des différences entre les spectres des dérivés naphtalèniques substitués sur des sommets α: 1, 4, 5 ou 8 (substitution "verticale"), ou des sommets β: 2, 3, 6 ou 7 (substitution "horizontale"). Le plus souvent les dérivés à substitution du type "verticale" ne présentent que deux bandes d'absorption, les bandes B et C se recouvrant, alors que les dérivés à substitution du type "horizontale" présentent les trois bandes d'absorption A, B et C distinctes. Ceci est particulièrement bien vérifié dans le cas des dérivés monosubstitués, par contre le cas des dérivés di- et trisubstitués est moins caractéristique , certains spectres ne présentant d'ailleurs pas cette particularité.

Accessoirement la transition des électrons du chromophore, en particulier NO_2, peut donner lieu à une bande très peu intense, située dans les régions des grandes longueurs d'onde. Cette bande n'apparaît jamais dans les spectres (effectués en solution aqueuse) de nos composés, car elle est toujours noyée dans une bande B ou C, beaucoup plus intense (204).

Il est généralement admis que les effets inductifs, et surtout mésomères, des substituants, exaltent l'intensité des bandes et leur font subir un effet bathochrome. L'augmentation de λ_m est d'ailleurs plus rapide pour la bande B que pour la bande C, de telle sorte que celle-ci beaucoup moins intense, peut se trouver submergée par la bande B.

1- Dans le spectre des ions naphtylaminiums, exception faite des composés nitrés ou cyanés, l'aspect de la bande B est reconnaissable bien que la structure fine en soit atténuée, à la fois par la substitution et par l'utilisation d'un solvant polaire. On observe souvent deux pics, séparés par 10 nm en moyenne, dont le pic le plus intense est situé du côté des faibles longueurs d'onde.

2 - Dans le spectre des naphtylamines, la bande B est exaltée et déplacée vers les grandes longueurs d'onde par la présence du substituant $-NH_2$, fortement donneur (α naphtylamine : λ_m = 300 nm, β naphtylamine λ_m = 280 nm) ; la structure fine disparaît totalement en solution aqueuse.

- les substituants -CN et -COOH, fortement accepteurs, provoquent des déplacements importants des bandes B (λ_m vers 280-300 nm) et C (λ_m vers 330-400 nm) (205)

- le groupe NO_2 provoque un très grand déplacement bathochrome de l'absorption (λ_m de 330 à 345 nm)

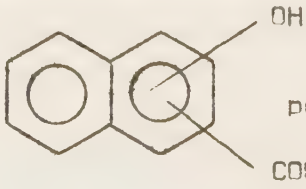
INTERPRETATION DE LA FORME DES SPECTRES OBTENUS (189 à 198)

Nous pouvons distinguer deux types généraux de spectres :

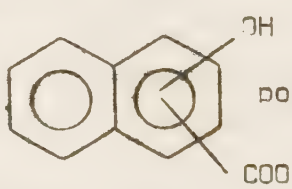
- ceux des dérivés aminés et hydroxylés
- ceux des dérivés carboxylés.

Spectres des dérivés aminés ou hydroxylés (5ème partie figures 9 et 10)

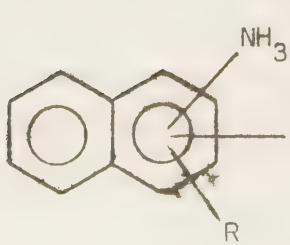
Les spectres de ces produits présentent des variations très importantes suivant le pH de la solution. En milieu acide, les spectres de ces produits sont assez voisins de ceux des acides α ou β naphtalènesulfoniques ou α ou β naphtalènecarboxyliques. En effet en milieu acide, les produits se trouvent sous les formes suivantes :



pour pH < 2
ou



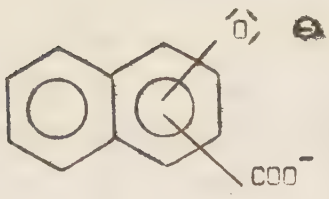
pour 5 < pH < 7

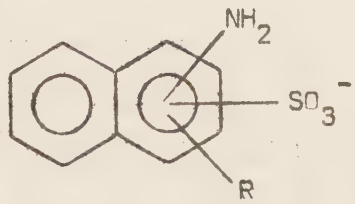


pour pH < 2 R = NO_2, CN, COOH

Les groupes -OH ou $-NH_3^+$ étant saturés, ne participent pas aux formes résonantes.

Au contraire, en milieu basique, les formes absorbantes sont :

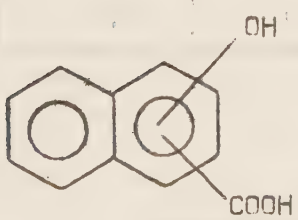


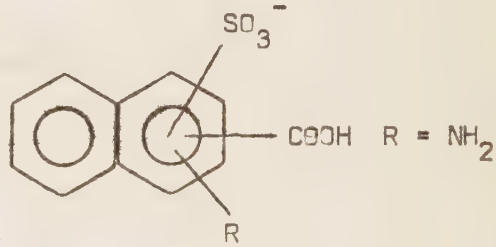


Le système électronique, et par conséquent les transitions électroniques correspondantes, se trouvent modifiées par la présence du doublet libre sur l'azote ou l'oxygène, les formes résonantes étant modifiées par rapport aux précédentes, les spectres obtenus sont donc très différents.

Spectres des dérivés carboxylés. (5ème partie, figures11 et 12)

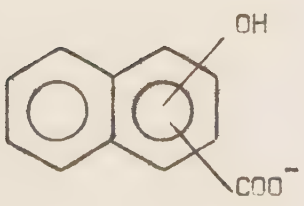
Les différences spectrales observées suivant le pH sont très faibles. En milieu acide (pH 23), les formes responsables de l'absorption sont : (pH < 2 - 3)

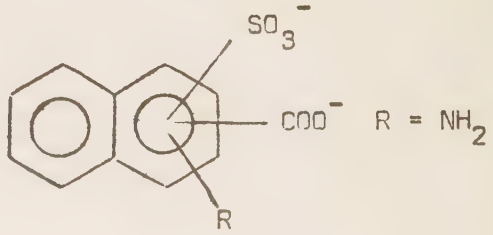




les spectres sont alors proches de ceux des acides α ou β naphtalènecarboxyliques ou sulfoniques.

A pH plus élevé, les formes résonantes de l'absorption sont : 5 < pH < 7





les deux systèmes pouvant donner lieu à des transitions électroniques (le noyau naphtalènique et l'ion carboxylate) n'ayant pas d'interaction entre eux, au contraire des dérivés aminés ou hydroxylés, les différences spectrales sont encore faibles (2).

a - acides hydroxy naphtalenecarboxyliques.

	- OH	pK_1	pK_2
Acide naphtoïque-1	2	3,04	
	4	4,22	9,20
	5	3,66	9,66
	6	3,74	9,74
	7	3,82	9,48
	8	3,50	12,00
Acide naphtoïque-2	1	2,98	> 13,5
	3	2,74	
	5	4,02	9,50
	6	4,37	9,58
	7	4,12	9,82
	8	4,20	9,42

b - dérivés trisubstitués du naphtalène.

Les résultats des pK des dérivés trisubstitués sont donnés dans la 4ème partie, à propos de l'additivité des effets.

L'étude ultra violette permet donc d'accéder aux pK d'acides ou de bases en solution aqueuse. La mesure des pK inférieurs à 3 ou supérieurs à 11 pose le problème de la force ionique de la solution.

Il serait très intéressant d'étudier, de façon systématique, la spectroscopie ultra violette, à force ionique constante et à différents pH, du noyau naphtalènique, en fonction des différents substituants attachés au noyau. Il est nécessaire, pour cela, de possèder un grand nombre de composés mono-, di- ou trisubstitués du naphtalène, dans une position de substitution déterminée, et d'enregistrer le spectre de façon complète. Ceci permettant de mesurer de façon quantitative les variations de longueur d'onde des bandes d'absorption du système naphtalènique, et de les relier aux substituants.

QUATRIEME PARTIE

INTERPRETATION DES RESULTATS

Certaines propriétés (pK_a, réactivité, fréquence I.R.) d'un groupe réactif porté par un noyau aromatique dépendent des substituants qui sont attachés à ce noyau, et pour un substituant donné, elles dépendent de la position qu'ils occupent.

Les substituants agissent à travers le noyau par modification de la densité électronique des orbitales au niveau du groupe réactif. Nous pouvons donc caractériser les transmissions électroniques à travers le noyau naphtalènique en étudiant les variations de pK d'un groupe en fonction de la position du substituant.

Des travaux de VIREY (2), MAYER (1) et MENTRE (64), il ressort que les relations qui s'appliquent le mieux au noyau naphtalènique sont l'équation de DEWAR et GRISDALE d'une part, l'équation de THIROT d'autre part.

Devant les difficultés rencontrées dans l'application quantitative des relations linéaires d'énergie libre aux variations de fréquence d'absorption en phase solide des dérivés du naphtalène (1, 2, 103, 206) nous nous sommes orientés vers leurs applications aux équilibres acide-base de ces composés en solution aqueuse.

EQUATION DE DEWAR ET GRISDALE

DEWAR et GRISDALE (207) ont étudié l'ionisation des acides naphtoïques substitués. Ils estiment que l'effet habituellement appelé inductif est en réalité un effet de champ inversement proportionnel à la distance, et que l'effet mésomère est proportionnel aux charges formelles ou aux polarisabilités calculées par des méthodes quantiques.

En appelant :

σ constante caractéristique du substituant -X et de sa position sur le noyau

ρ constante caractéristique de la réaction

α propriété du dérivé, non substitué α_{oj} ou substitué α_{ij}

on peut écrire

$$\alpha_{ij} - \alpha_{oj} = \rho\, \sigma_{ij}$$

avec

i numéro du carbone portant le substituant

j numéro du carbone portant le groupe réactif

DEWAR et GRISDALE proposent les équations suivantes

$$\alpha_{ij} = \frac{F}{r_{ij}} + M q_{ij}$$

$$\alpha_{ij} = \frac{F'}{r_{ij}} - M' \pi_{ij}$$

r_{ij} étant la distance entre les atomes i et j, exprimée en nombre de liaisons, supposées identiques et q_{ij} la charge formelle produite en j par le groupe $-CH_2^-$ placé en i, π_{ij} étant la polarisabilité entre les atomes i et j. q_{ij} et π_{ij} peuvent être calculées par la mécanique ondulatoire.

Les valeurs de F et M (ou F' et 1') sont caractéristiques du substituant et peuvent être calculées à partir des constantes σ_m et σ_p du benzène.

a - Etude du pK_a du groupe COOH des acides HO - T - COOH

Les valeurs de F' et M', r_{ij} et π_{ij} utilisées sont données par le tableau suivant (207, 208)

Position	r_{ij}	$1/r_{ij}$	π_{ij}	
α 3	$\sqrt{3}$	0,578	0,018	
α 4	2	0,500	-0,139	
α 5	$\sqrt{7}$	0,378	-0,023	
α 6	3	0,333	0,007	
α 7	$\sqrt{7}$	0,378	-0,033	F'_{OH} = 0,12
β 4	3	0,578	0,018	M'_{OH} = -4,38
β 5	3	0,333	0,007	
β 6	$\sqrt{13}$	0,277	-0,033	
β 7	$2\sqrt{3}$	0,289	0	
β 8	$\sqrt{7}$	0,378	-0,033	

En utilisant ρ_{OH} = 1 (2) nous pouvons donc calculer les pK correspondant aux positions étudiées. Les valeurs sont comparées à celles trouvées dans le tableau qui suit.

Position	pK calculé	pK mesuré
α 3	3,55	3,80 (1)
α 4	4,22	4,22
α 5	3,75	3,86
α 6	3,63	3,74
α 7	3,80	3,82
β 4	4,01	4,25 (1)
β 5	4,09	4,02
β 6	4,27	4,37
β 7	4,12	4,12
β 8	4,26	4,20

(1) valeurs selon BRYSON et MATHEWS (196)

2 - Etude du pK du groupe OH des acides HO - T - COOH

Nous utilisons : $F'_{COO^-} = -0,15$

$M'_{COO^-} = 0,78$ (2, 207)

$\rho_{COOH} = 2,11$

Position	pK calculé	pK mesuré
à 3	9,55	9,52 (1)
α 4	9,43	9,20
α 5	9,43	9,66
α 6	9,47	9,50
α 7	9,40	9,42
β 4	9,72	9,78 (1)
β 5	9,64	9,74
β 6	9,55	9,58
β 7	9,60	9,82
β 8	9,57	9,48

(1) Valeurs selon BRYSON et MATHEWS (196)

3 - Discussion des résultats

Nous constatons que l'accord est moyen entre les valeurs des pK calculés et mesurés : en utilisant une méthode de régression linéaire les coefficients de corrélation sont de 0,92 et de 0,68 respectivement (5ème partie, figure 13).

Ceci peut s'expliquer, dans le second cas, par la charge portée par le groupe COO^-. D'autre part le mode de calcul suppose que :

- l'effet de champ varie à l'inverse de la distance
- que l'effet inductif est identique à cet effet de champ
- qu'il y a proportionnalité entre l'effet mésomère et la polarisabilité atome-atome
- ce sont les constantes de réaction ρ du benzène qui sont utilisées et supposées identiques pour toutes les positions du naphtalène, en contradiction avec les travaux de

HINE (209, 210) et JAFFE (217) qui ont montré que même dans le cas du benzène les constante ρ sont différentes pour les positions méta et para. MAYER (1) a montré que ρ dépend de i et de j, donc de la position des groupes. De même KOPTYUG et Coll. (212) ont montré que pour les acides naphtoïques ρvarie avec la position de substitution, σ étant constant.

L'équation de DEWAR et GRISDALE permet cependant un calcul approché des constantes de dissociation.

II - EQUATION DE THIROT

L'équation de Thirot (213 à 216) permet de prévoir la valeur de la constante d'acidité d'un acide X - T - RH^+, X étant le substituant, T le système transmetteur, à partir de la constante pK_o de l'acide H - T - RH^+

$$pK_x - pK_o = \rho\ \sigma_x^H - r\Delta\sigma_{1x}^H - s\ \Delta\sigma_{2x}^H \qquad (1)$$

σ_x^H, $\Delta\sigma_{1x}^H$, $\Delta\sigma_{2x}^H$ étant des constantes caractéristiques du substituant X

r, et s étant des constantes pour un même cycle substitué pareillement, car ils représentent la faculté de transmission qui ne doit pas dépendre du groupe réactif.

ρ, constante de réaction, dépend :

- du groupe réactif
- de la température
- du solvant
- des positions de substitution

Dans le cas des substituants chargés THIROT propose une équation particulière :

$$pK_x - pK_o = \rho\ \sigma_x^H + k\ \frac{E_x}{d} \qquad (2)$$

La constante de réaction ρ est celle obtenue précédemment, k est une deuxième constante de réaction traduisant la sensibilité à un effet de charge représenté par E (constante caractéristique du substituant chargé), et d est la distance entre les deux groupes. On suppose que, pour ces substituants chargés le seul effet en dehors de $\frac{E}{d}$ est un effet inductif c'est-à-dire que les substituants chargés n'ont qu'un σ_x^H

a - Etude du noyau naphtalènique par l'équation de Thirot.

Pour calculer les paramètres ρ, r et s de l'équation de Thirot, nous avons recherché les résultats de la littérature concernant les dérivés naphtalèniques : naphtylamines (2, 188, 217) acides naphtalènecarboxylique (8, 17, 3), acides naphtalènesulfoniques (2) hydroxy naphtalène (2, 192, 218), amino et acétyl amino naphtalènesulfonamides (1). On reporte pour chaque série naphtalènique le pK en fonction de

$$\sigma_x^H - r\,\Delta\sigma_{1x}^H - s\,\Delta\sigma_{2x}^H$$ (voir 5ème partir figures 14 et 15)

les valeurs de ρ, r, et s ainsi obtenues sont consignées dans le tableau qui suit.

Position	ρ $EtOH/H_2O$ 50/50	r	s
α 3	0,26	0,3	0
α 4	0,35	0,9	0,35
α 5	0,21	0,3	0,2
α 6	0,16	0,5	0,2
α 7	0,14	1,1	0
β 4	0,23	0,7	0
β 5	0,17	0,5	0
β 6	0,18	0,8	0,1
β 7	0,16	0,5	0
β 8	0,098	1,0	0,2

Ces résultats sont en accord avec ceux de VIREY (2), MAYER (1) et MENTRE (64). Pour le noyau benzènique nous avons les résultats suivants : (213)

Position	r	s
méta	0,3	0
para	1	0,2

La position α 3 est donc très semblable à son homologue benzènique, alors que la position β 4 en est un peu plus éloigné.

b - Etude du pK du groupe COOH des acides HO - T - COOH

L'application de l'équation (1) en appliquant pour ρ un coefficient de correction de solvant t^s = 1,5 donne les résultats suivants

σ_{OH} = 0,85

$\Delta\sigma_{1OH}$ = 1,35 (214)

$\Delta\sigma_{2OH}$ = 3,2

Position	ρ_{COOH}	pK calculé	pK mesuré
α 3	0,176	3,63	3,69 (1)
α 4	0,234	4,08	4,22
α 5	0,140	3,73	3,66
α 6	0,105	3,75	3,74
α 7	0,093	3,78	3,82
β 4	0,157	4,19	4,25 (1)
β 5	0,113	4,15	4,02
β 6	0,118	4,24	4,37
β 7	0,104	4,15	4,12
β 8	0,065	4,24	4,20

(1) Valeurs selon BRYSON et MATHEWS (196)

c - Etude du pK du groupe OH des acides HO - T - COOH

Nous devons utiliser l'équation (2) avec σ_{COO^-} = 1,8 et E_{COO^-} = - 2,8 (213). Nous prenons pour d la distance qui sépare l'atome d'oxygène du groupe O-H au centre de la droite O O du groupe COO^- (et en prenant comme unité la longueur de la liaison C-C dans le benzène). Les valeurs de ρ_{OH} sont déterminées à partir de données de la littérature (2, 192), mais elles sont données avec réserve, les données étant rares. k = 0,585 (64)

Position	1/d	ρ_{OH}	pK calculé	pK mesuré
α 3	0,241	0,40	9,66	9,52 (1)
α 4	0,222	0,67	10,19	9,20
α 5	0,207	0,33	9,60	9,66
α 6	0,203	0,25	9,46	9,50
α 7	0,265	0,30	9,44	9,42
β 4	0,241	0,37	9,78	9,78
β 5	0,197	0,25	9,64	9,74
β 6	0,165	0,33	9,63	9,58
β 7	0,198	0,25	9,74	9,82
β 8	0,252	0,33	9,69	9,48

(1) valeurs selon BRYSON et MATHEWS (196)

d - Discussion des résultats.

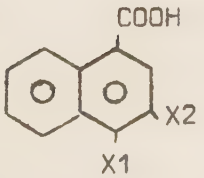
Les équations de Thirot, tout en donnant des corrélations aussi bonnes que l'équation de DEWAR et GRISDALE (coefficients de corrélation : 0,96 et 0,57 respectivement 5ème partie, figure 16), donnent beaucoup plus de renseignements sur les cycles étudiés. Elles ont l'avantage de faire appel à des constantes σ_x^H , $\Delta\sigma_{1x}^H$, $\Delta\sigma_{2x}^H$, E_x qui sont caractéristiques du substituant et indépendantes des autres facteurs intervenant.

III CAS DES DERIVES TRISUBSTITUES

Dans le cas général des dérivés polysubstitués on doit avoir normalement additivité des effets :

$$\Delta pK = \Sigma \delta pK \qquad (2, 214)$$

ainsi pour :



$$- \log \frac{k_{x1,\,x2}}{k_H} = \rho_p \sigma_{x1} + \rho_m \sigma_{x2}$$

soit encore :

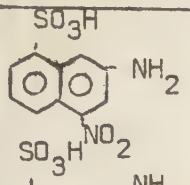
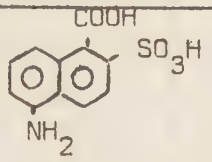
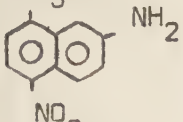
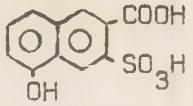
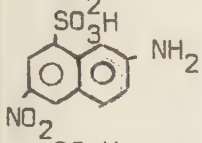
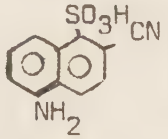
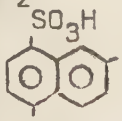
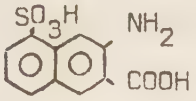
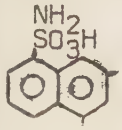
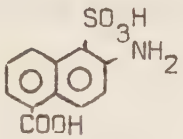
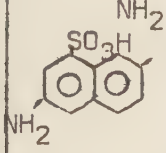
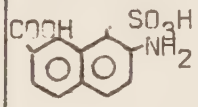
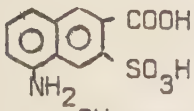
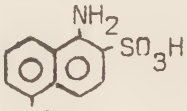
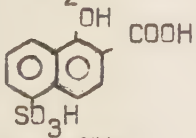
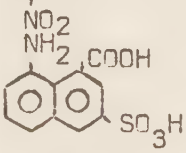
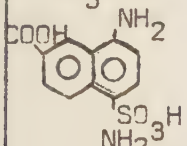
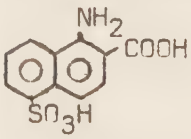
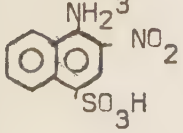
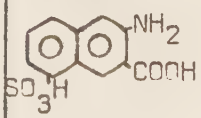
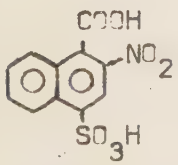
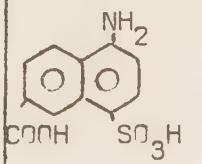
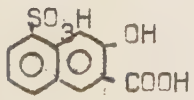
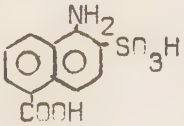
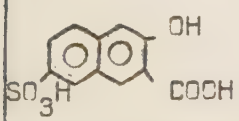
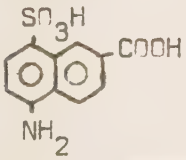
$$pK_a - pK_H = pK_{COOH} - m - x2 - pK_H + pK_{COOH} - p - x1 - pK_H$$

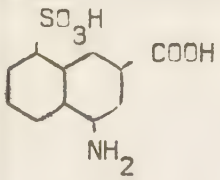
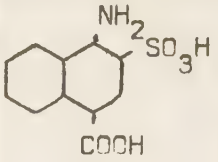
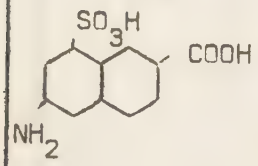
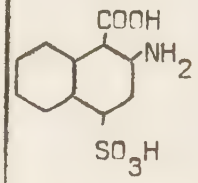
Ceci ne peut être valable que si l'introduction de X_2 ne modifie pas la valeur de ρ_m et que l'introduction de X_1 ne modifie pas la valeur de ρ_p. De plus l'interaction entre X_1 et X_2 ne doit pas modifier leurs constantes σ.

Dans ces conditions nous pouvons calculer les pK des dérivés trisubstitués à partir des résultats donnés par différents auteurs pour des dérivés disubstitués (2, 64, 188, 217, 218).

Les valeurs des pK des dérivés monosubstitués ci-dessous sont prises comme références.

1 - X	pK	Ref.	2 - X	pK	Ref.
- NH_2	3,92	218	- NH_2	4,16	218
- OH	9,34	219	- OH	9,51	219
- COOH	3,70	188	- COOH	4,16	188

Produit	pK mesuré	pK calculé	Produit	pK mesuré	pK calculé
	2,02	2,13		2,61	2,66
	2,64	2,74		9,38	9,43
	1,96	2,35		2,97	
	1,77			4,66	2,45 4,62
	1,78	2,02		1,88	2,62
	2,36			2,92 4,50	
	2,96 4,31			1,30	0,52
	3,00 12,80	3,00 > 13,3		4,01	1,56 4,30
	1,76 4,34			3,60	
		- 2,84		4,50	2,05 4,50
	4,92			2,12 4,29	
	2,76	2,77		1,06 3,68	2,00 2,71
	2,70	2,25		2,15 4,12	

Produit	pK mesuré	pK calculé	Produit	pK mesuré	pK calculé
	2,81 4,58	2,77 4,28		1,40 3,08	1,93 2,33
	2,80 4,88			3,59	

Le coefficient de corrélation est de 0,97

Les équations de DEWAR et GRISDALE d'une part, de THIROT d'autre part permettent donc de prévoir les pKa de nos produits de façon satisfaisante.

L'équation de THIROT présente par rapport à celle de DEWAR et GRISDALE l'avantage d'être basée sur des observations expérimentales sans à priori théorique, et en outre d'utiliser des constantes de réaction différentes selon la position. Elle présente cependant l'inconvénient de nécessiter un plus grand nombre de données expérimentales, afin de calculer les paramètres ρ, r, et s. Ces valeurs présentent un intérêt théorique car elles sont caractéristiques du système transmetteur. Elles permettent la comparaison de différents systèmes transmetteurs.

C O N C L U S I O N

Nous avons préparé de nouveaux acides amino carboxy naphtalènesulfoniquesselon différentes méthodes. Ceci nous a également permis d'accéder à de nouveaux dérivés trisubstitués du naphtalène : acide amino cyano naphtalènesulfonique, acide nitro cyano naphtalènesulfonique.

Nous avons étudié, de façon systématique, la spectroscopie infra-rouge de ces produits en solution solide dans le bromure de potassium, ainsi que des acides hydroxy naphtalènecarboxyliques.Nous avons identifié les différentes absorptions qui apparaissent en spectroscopie infra-rouge pour les produits étudiés soit :

- acide hydroxy naphtalènecarboxylique
- acide amino nitro naphtalène sulfonique
- acide amino cyano naphtalènesulfonique
- acide amino carboxy naphtalènesulfonique

Cette étude à permis de confirmer la structure dipolaire des acides amino naphtalènesulfoniquessous leur forme acide libre à l'état solide.

L'étude spectroscopique en phase solide ne permet cependant pas une étude quantitative, par suite d'association moléculaire ou d'interaction entre le produit étudié et le bromure de potassium utilisé.

De même la spectroscopie ultra violette, qui nous a permis de mesurer les constantes de dissociation de ces produits, pourrait être approfondie par une étude systématique de l'influence des différents substituants sur la position et l'intensité des bandes d'absorption du noyau naphtalénique.

Nous avons pu calculer les pK des différents produits obtenus, disubstitués et trisubstitués, par utilisation des équations de DEWAR et GRISDALE d'une part, de THIROT d'autre part. Tout en préservant le caractère prévisionnel des équations d'énergie libre, l'équation de THIROT permet une étude plus approfondie des réactions que ne le permet l'équation de DEWAR et GRISDALE.

CINQUIEME PARTIE

A N N E X E E T F I G U R E S

ANNEXE I

CONDITIONS EXPERIMENTALES EN INFRA ROUGE

Les spectres ont été obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre BECKMAN I.R. 11 à optique I.R. 12. La vitesse de défilement est de 1,8 cm^{-1}/mn dans le domaine 3000-4000 cm^{-1} et 20 cm^{-1} dans le domaine inférieur . L'incertitude sur les mesures de fréquence est ainsi de $\pm$ 2 cm^{-1}

Les spectres ont également été enregistrés à l'aide de l'appareil LEITZ III G muni de son réseau 3. Le domaine étudié s'étend de 4000 cm^{-1} à 550 cm^{-1}. La précision de mesure varie de 10 cm^{-1} vers 3000 cm^{-1} à 2 cm^{-1} vers 600 cm^{-1}

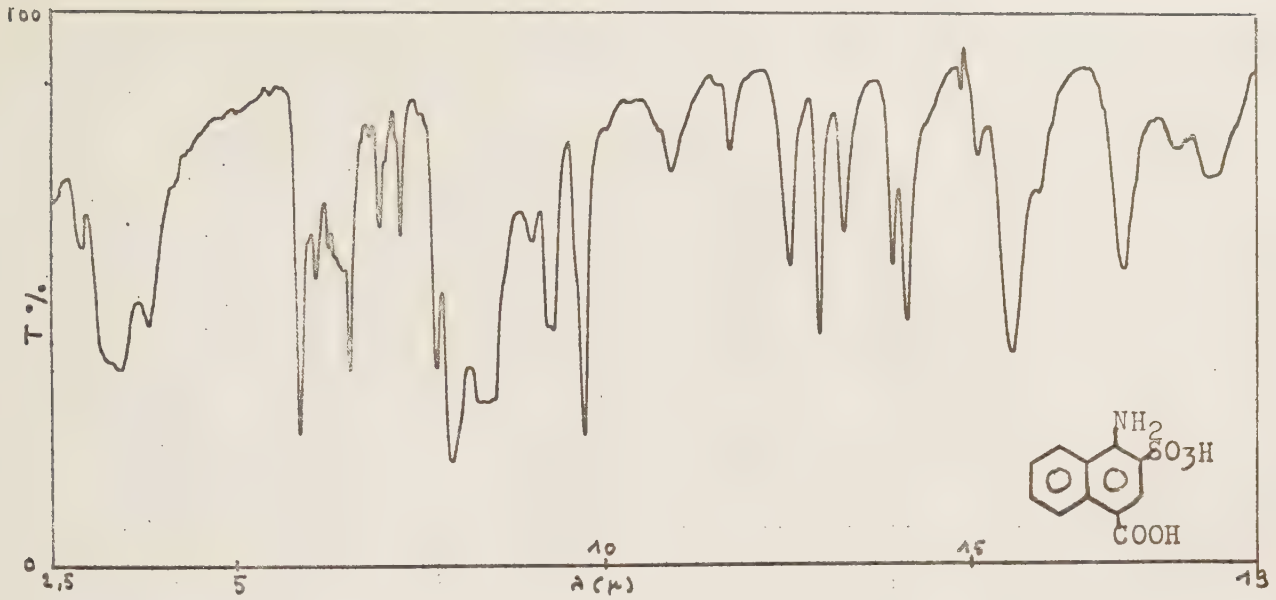
Les échantillons ont été étudiéssous forme de pastilles en suspension solide dans le bromure de potassium, à une concentration de l'ordre de 3 mg de produit pour 2 g de bromure de potassium.

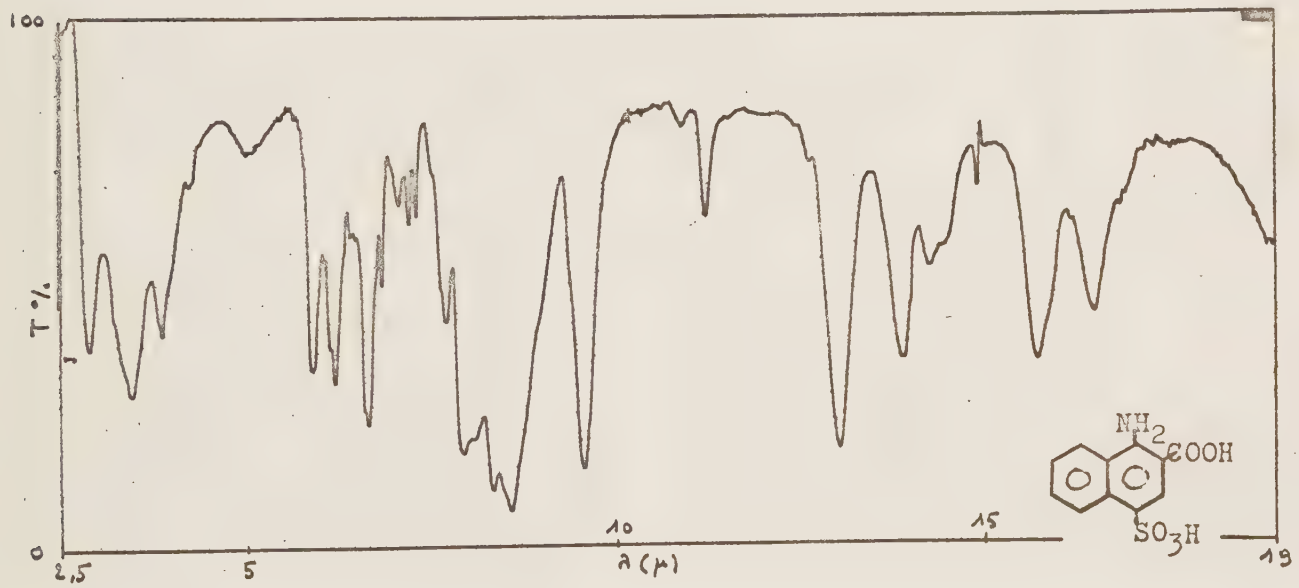
ANNEXE II

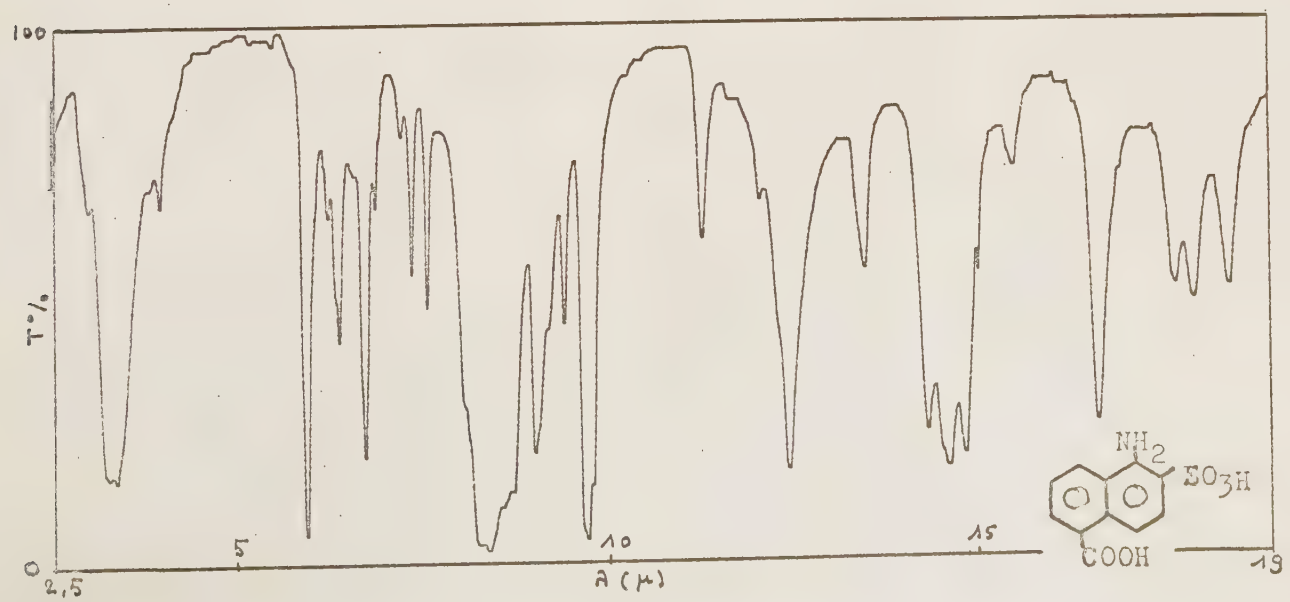
CONDITION EXPERIMENTALE EN ULTRA VIOLET

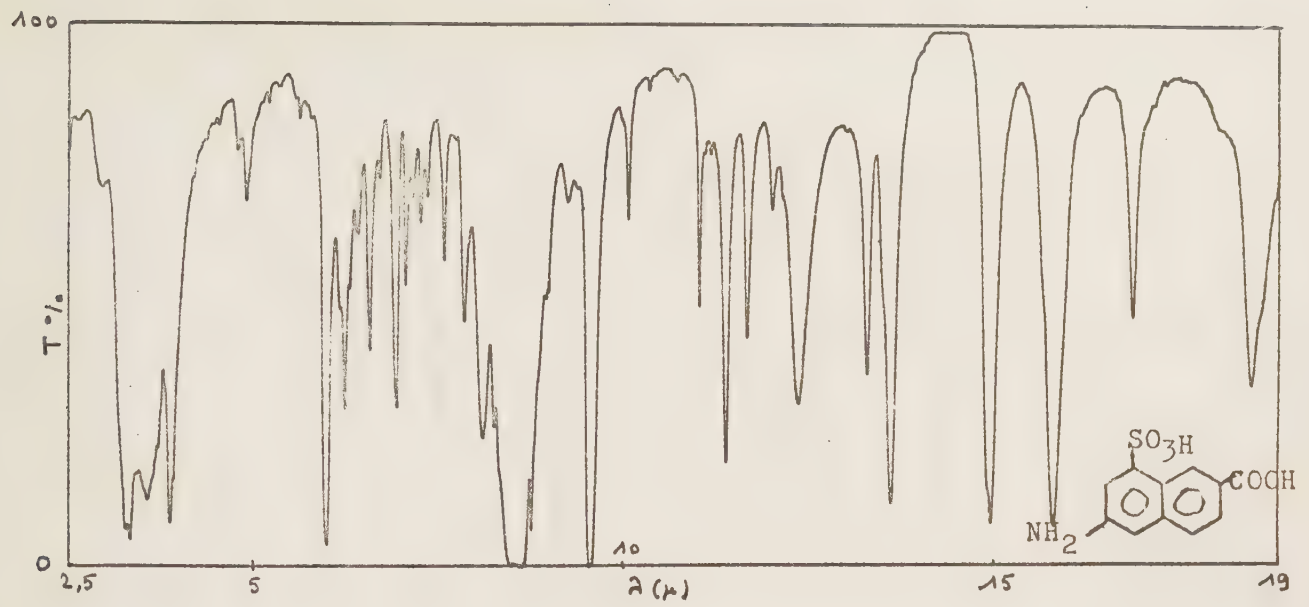
L'appareil utilisé est un spectrophotomètre BECKMAN DK 2 à double faisceau (la référence est l'air) La vitesse de défilement est de 15 mn par minute environ. Les cellules sont en quartz QS. Elles ont une épaisseur de 1 cm, ou 2 cm, et peuvent être obturées par un bouchon rodé. La chambre de mesure est maintenue à la température de (25 ± 0,5)°C, à l'aide d'un serpentin à circulation d'eau. Cette précaution est indispensable si on veut obtenir des densités optiques reproductibles.

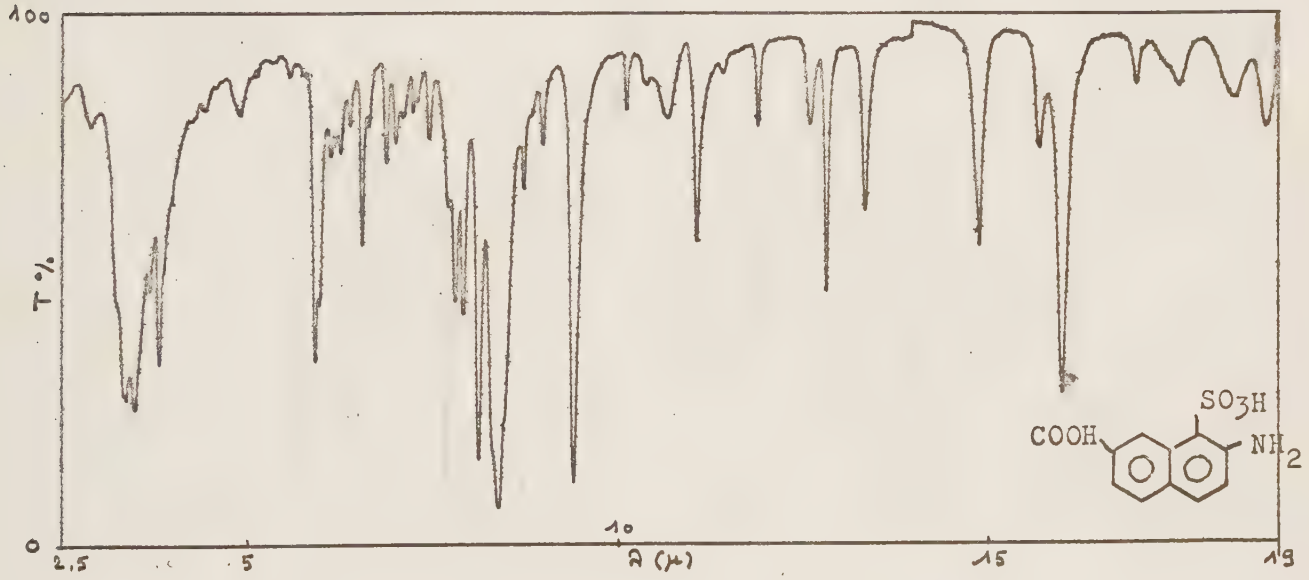
Le pH des solutions aqueuses du corps considéré, environ 10^{-4} molaire, est ajusté par addition d'acide chlorhydrique ou de soude. Simultanément le pH de la solution est mesurée sur un pHmètre RADIOMETER pH M 4, étalonné au voisinage du pK attendu.

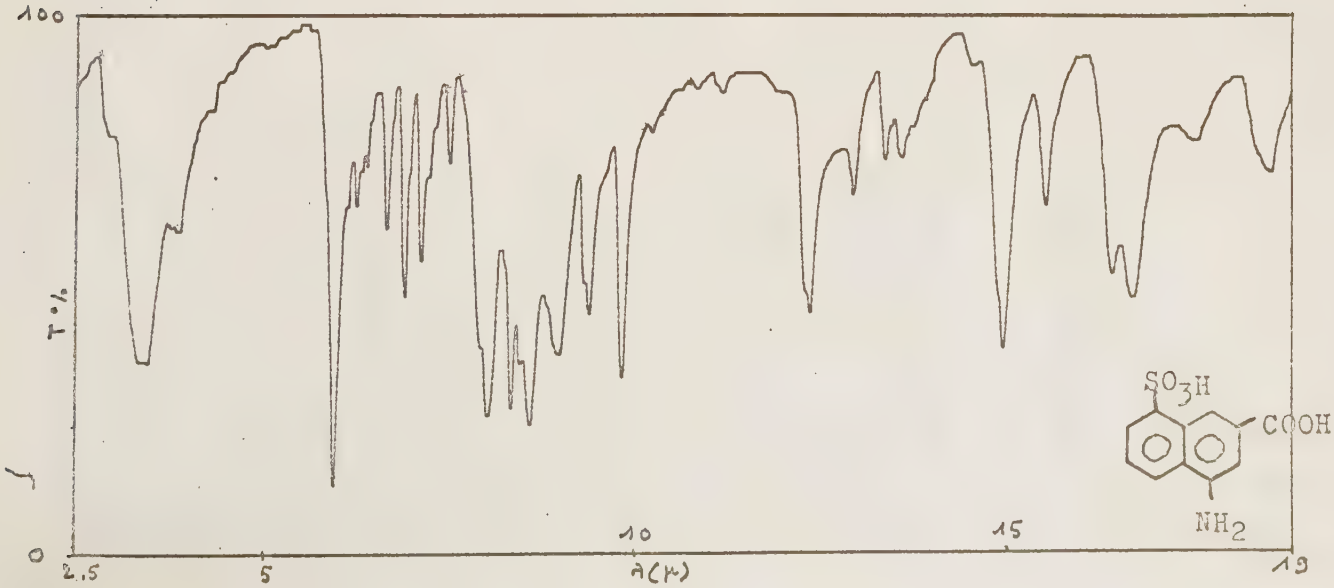

100
T °/.
0
2,5
5
10
15
19
λ (μ)
NH2
SO3H
COOH

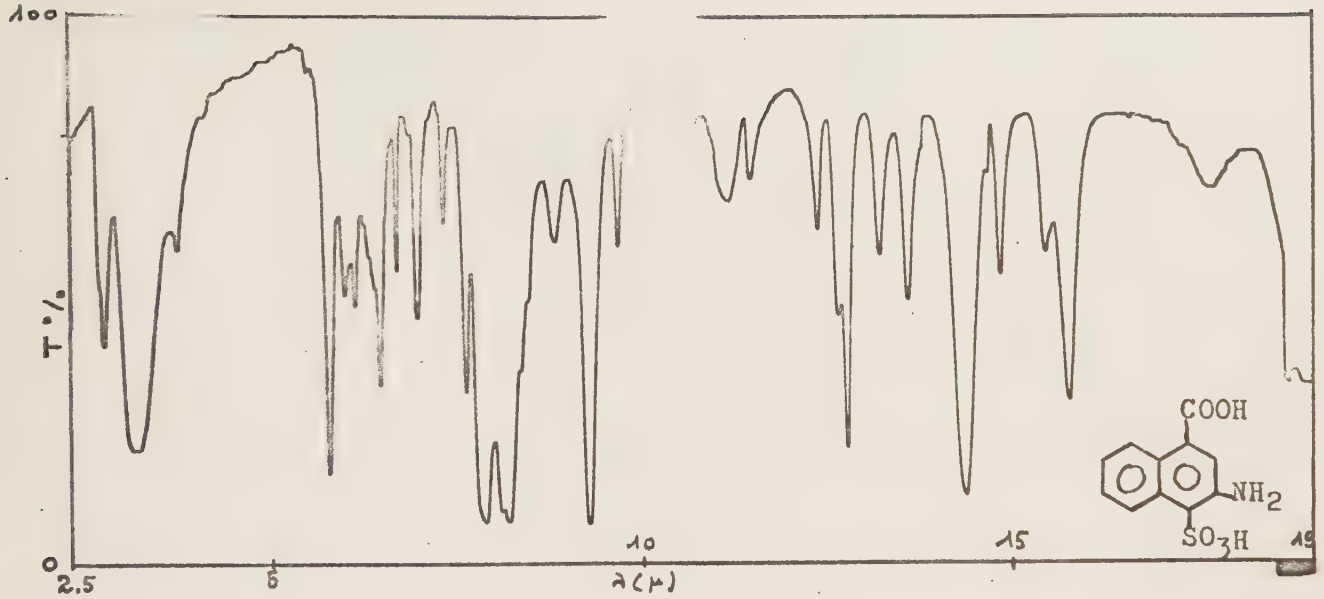

100
T °/.
0
2,5
5
10
15
19
λ (μ)
NH2
COOH
SO3H

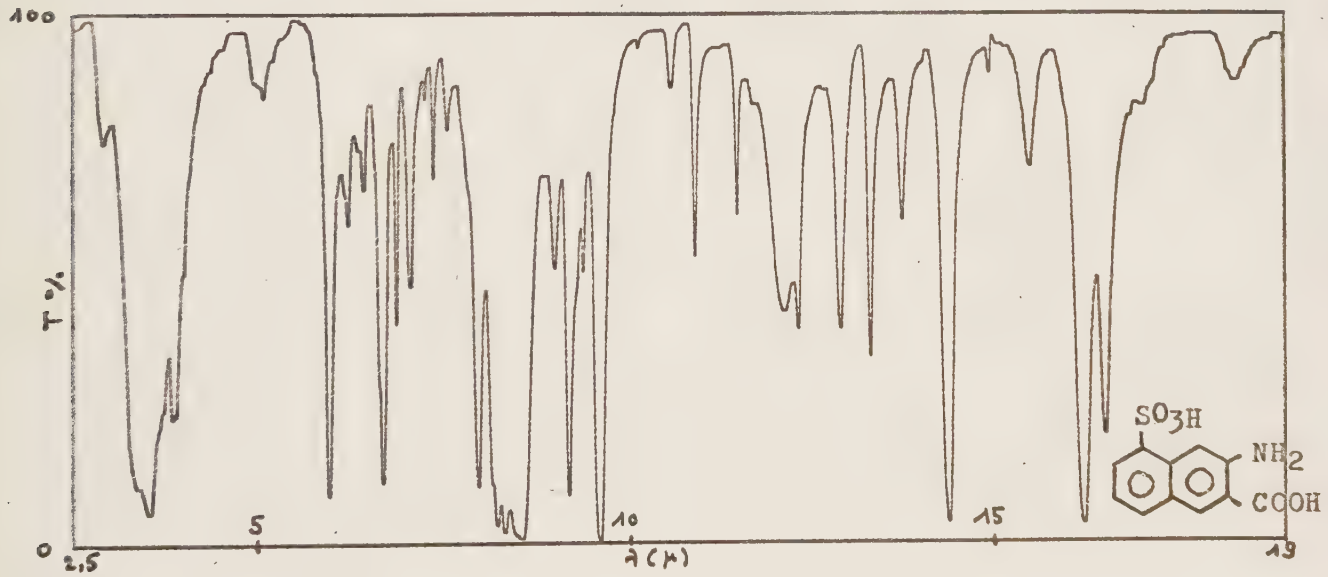

100
T °/.
0
2,5
5
10
15
19
λ (μ)
NH2
SO3H
COOH

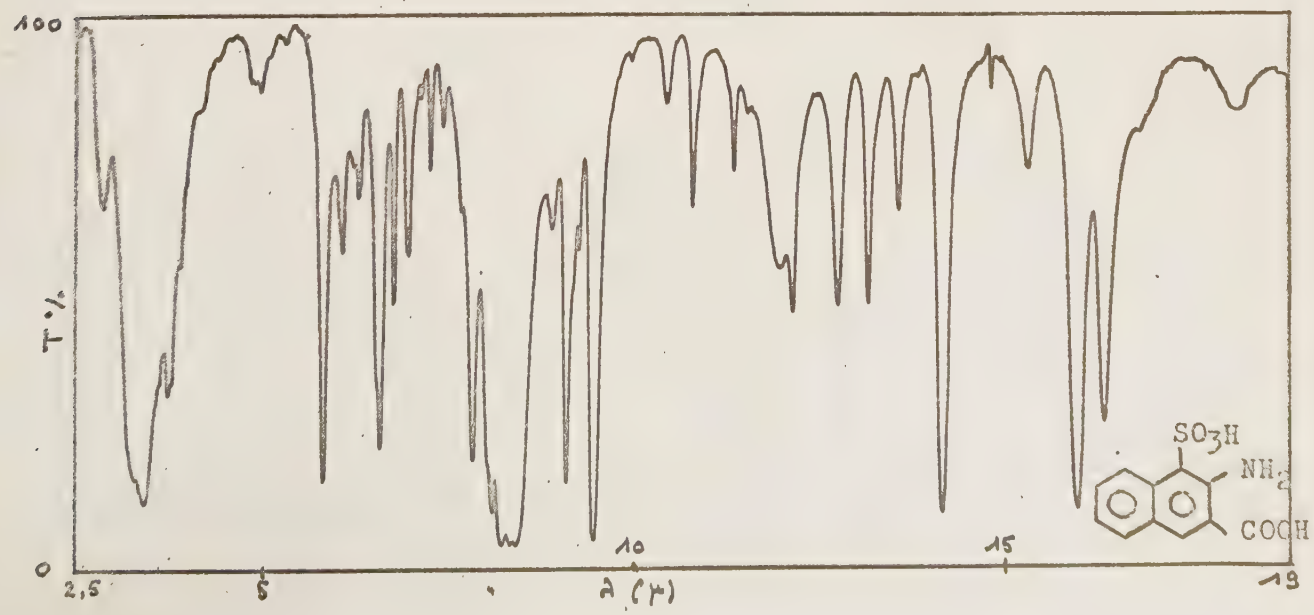

100
T °/₀
0
2,5
5
10
15
19
λ (μ)
SO3H
COOH
NH2

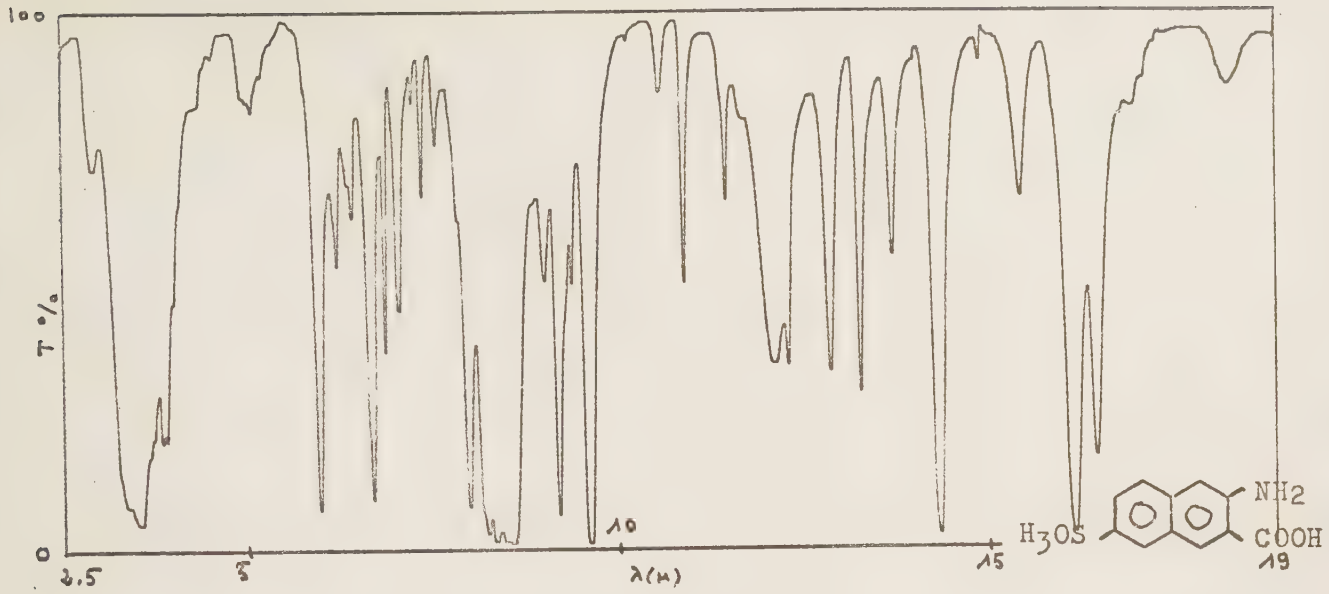

100
T °/₀
0
2,5
5
10
15
19
λ (μ)
SO3H
COOH
NH2

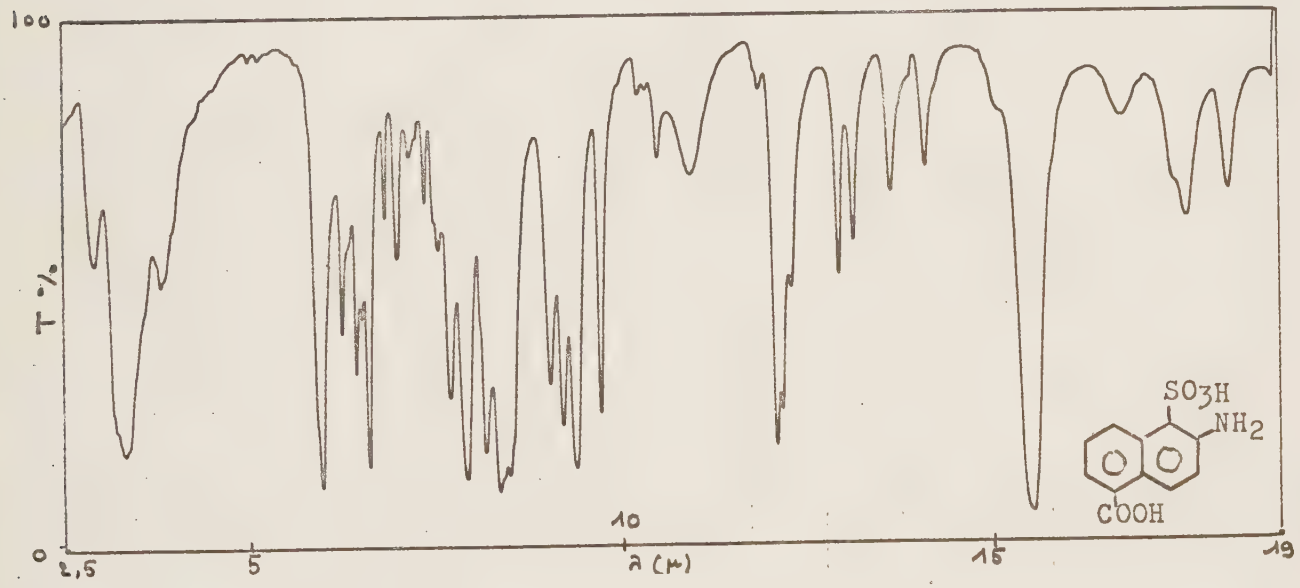

100
T °/₀
0
2,5
5
10
15
19
λ(μ)
SO3H
COOH
NH2

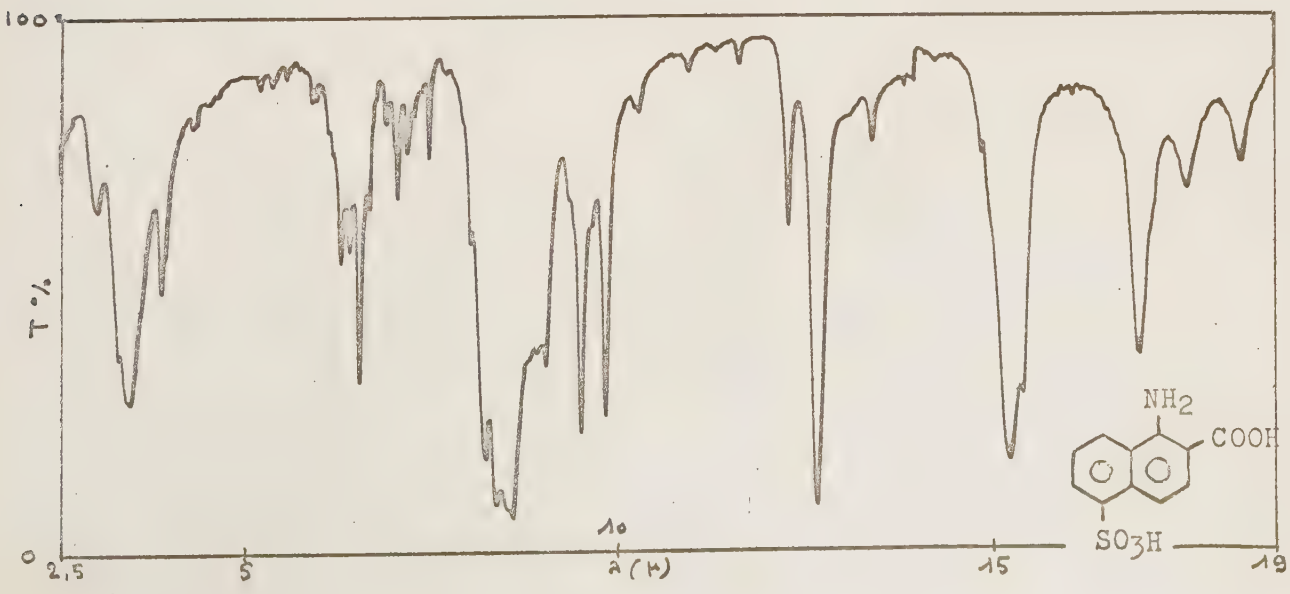

100
T%
0
2,5
5
10
15
19
λ(μ)
COOH
NH2
SO3H

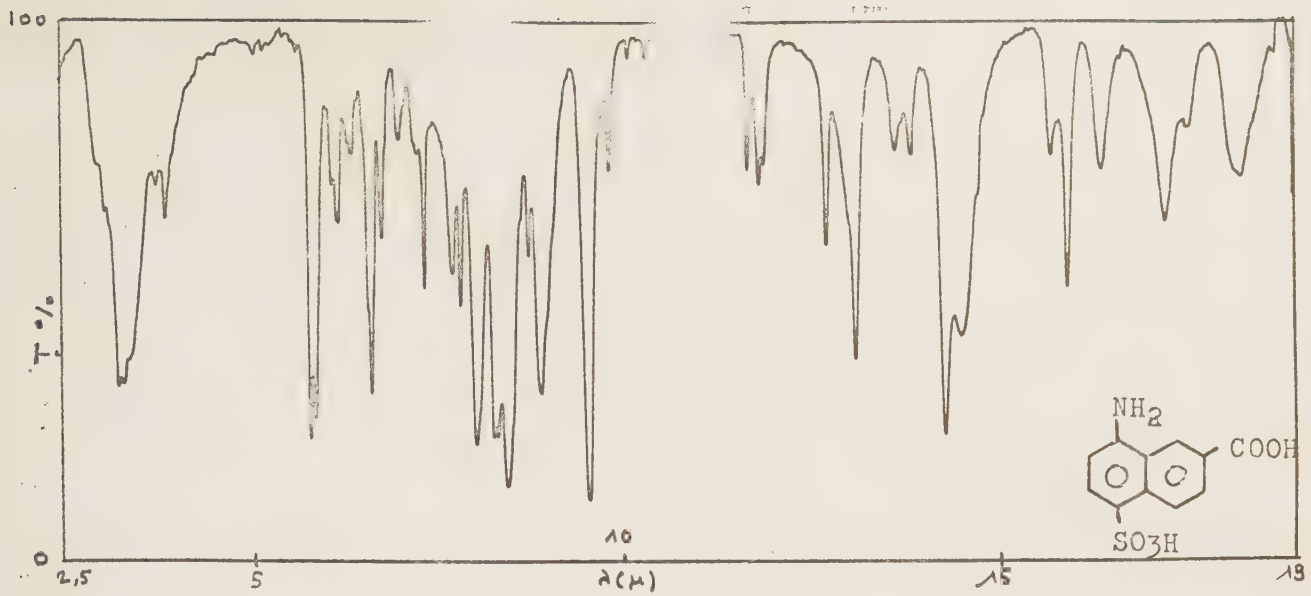

100
T%
0
2,5
5
10
15
19
λ(μ)
SO3H
NH2
COOH

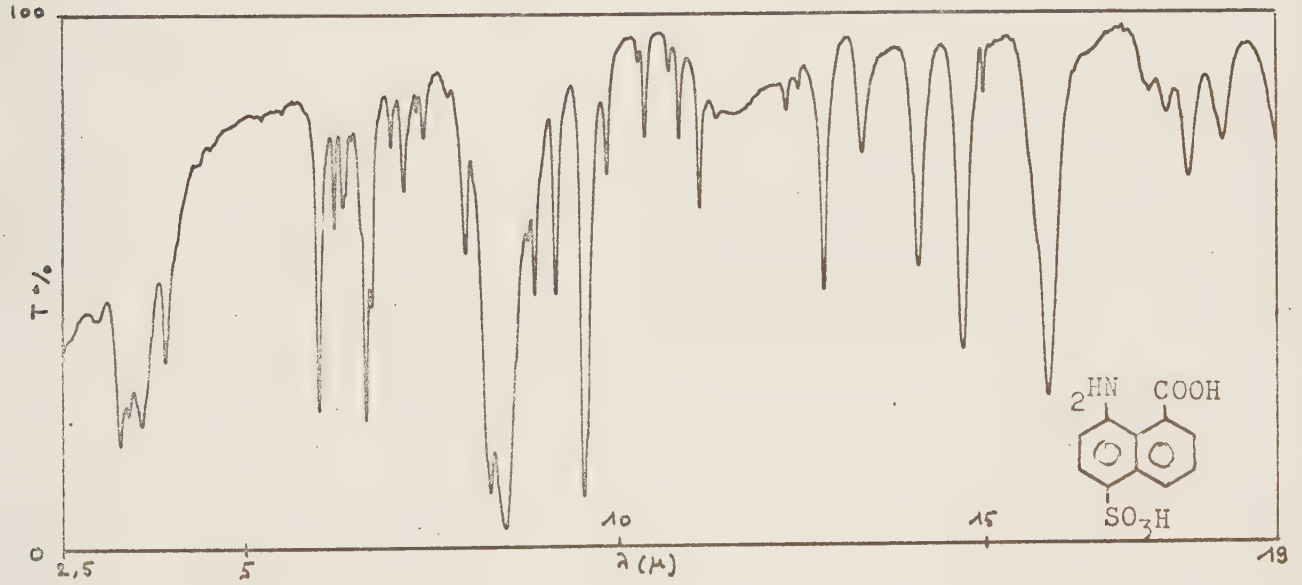

100
T%
0
2,5
5
10
15
19
λ(μ)
SO3H
NH2
COOH

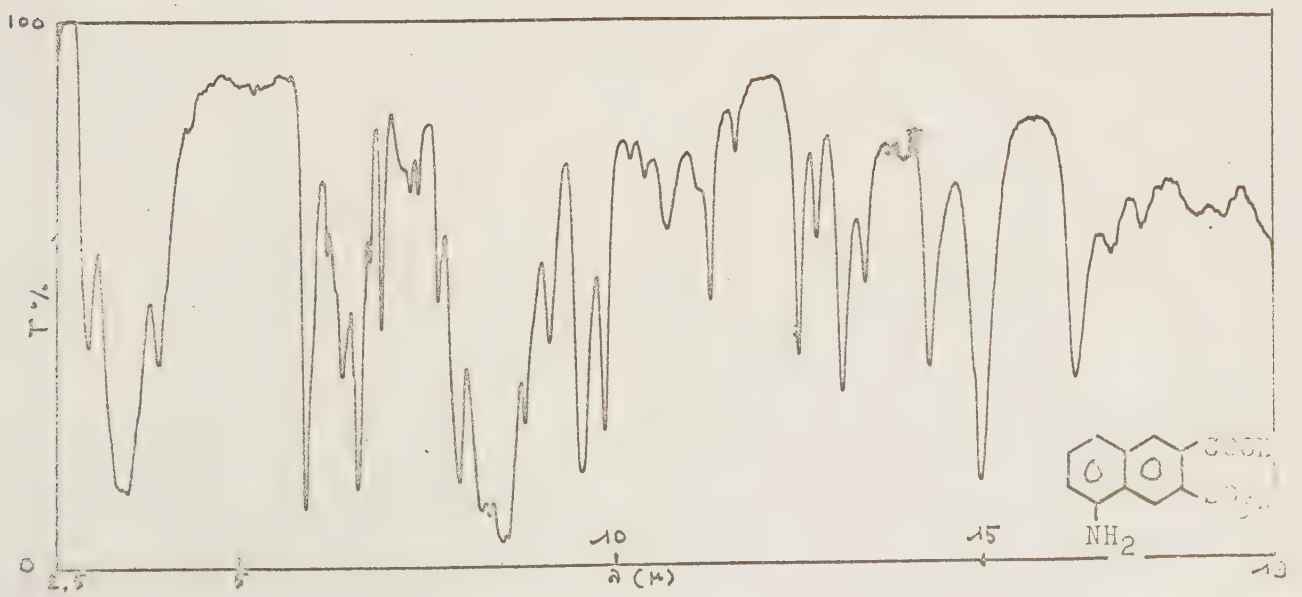

100
T %
0
2,5
5
10
λ(μ)
15
19
H3OS
NH2
COOH

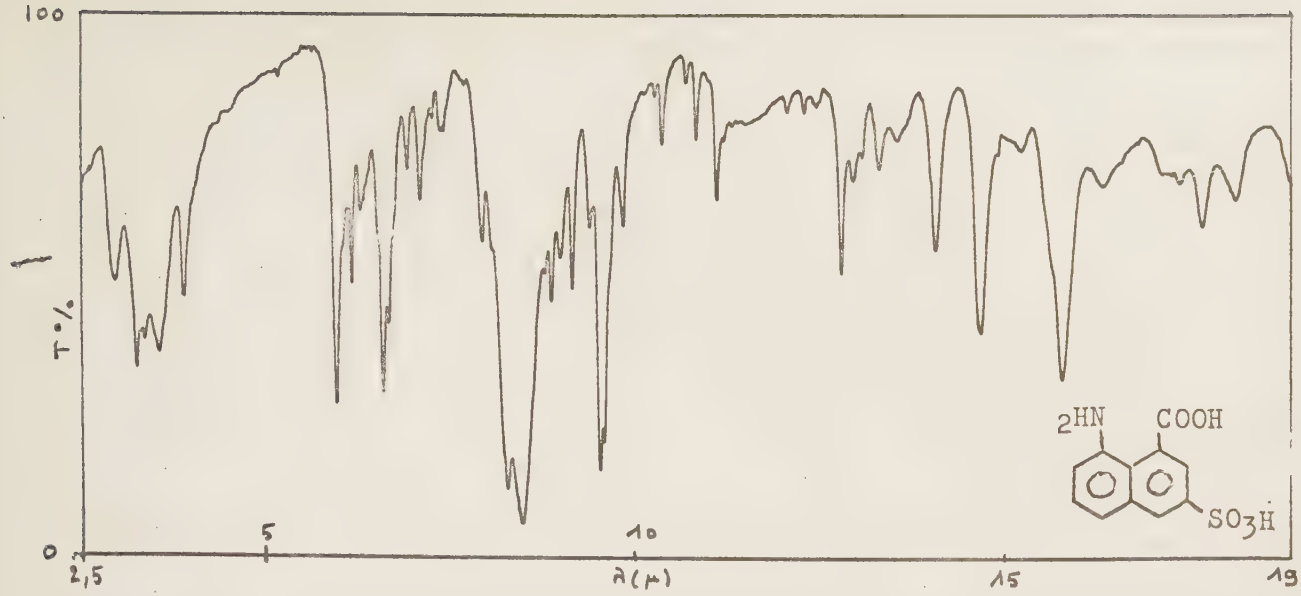

100
T %
0
2,5
5
10
λ (μ)
15
19
SO3H
NH2
COOH

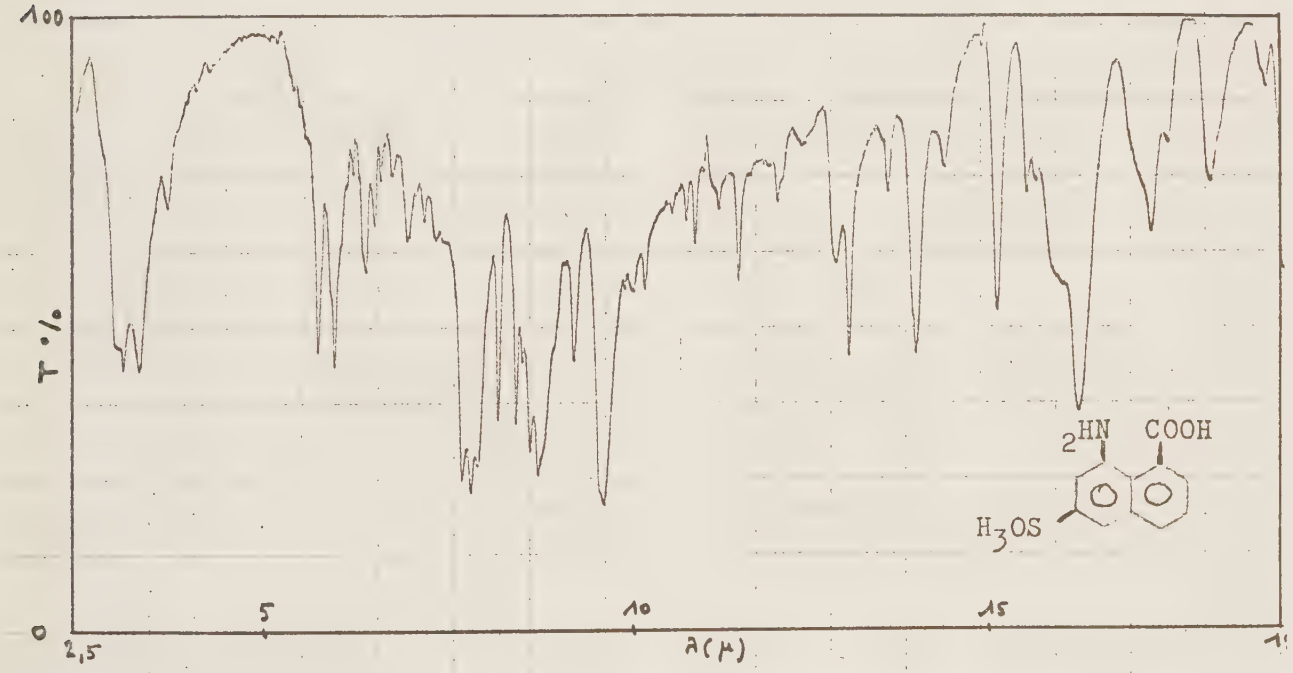

100
T %
0
2,5
5
10
λ (μ)
15
19
NH2
COOH
SO3H

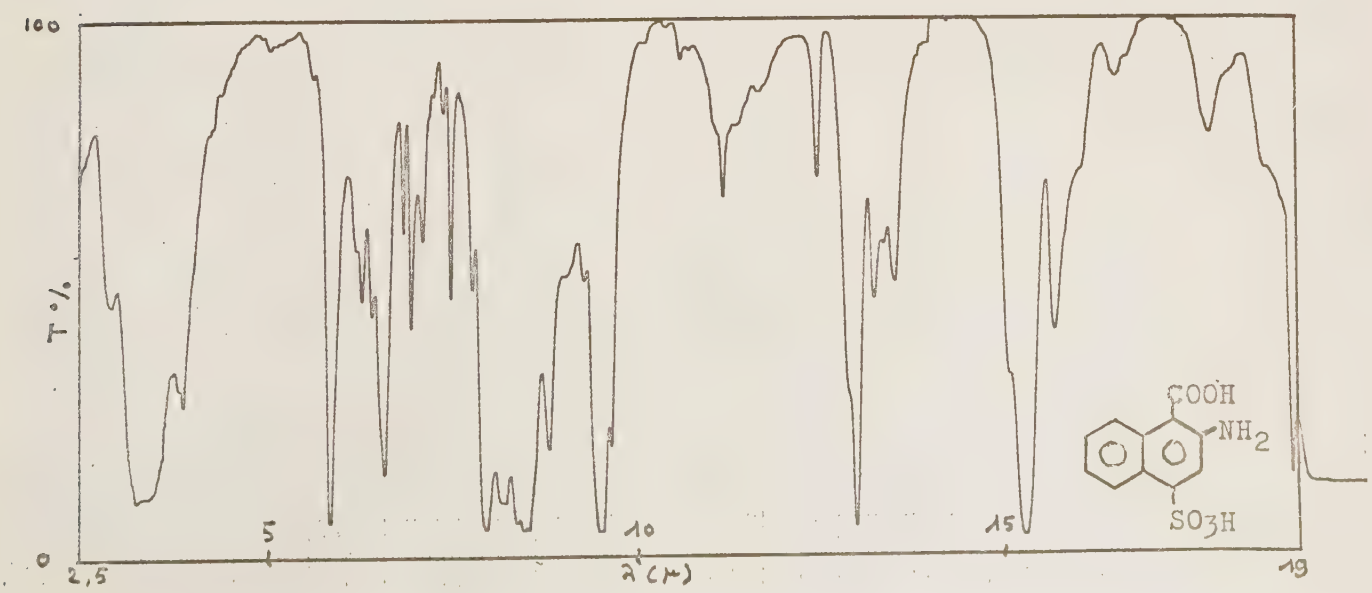

100
T %
0
2,5
5
10
λ(μ)
15
19
NH2
COOH
SO3H

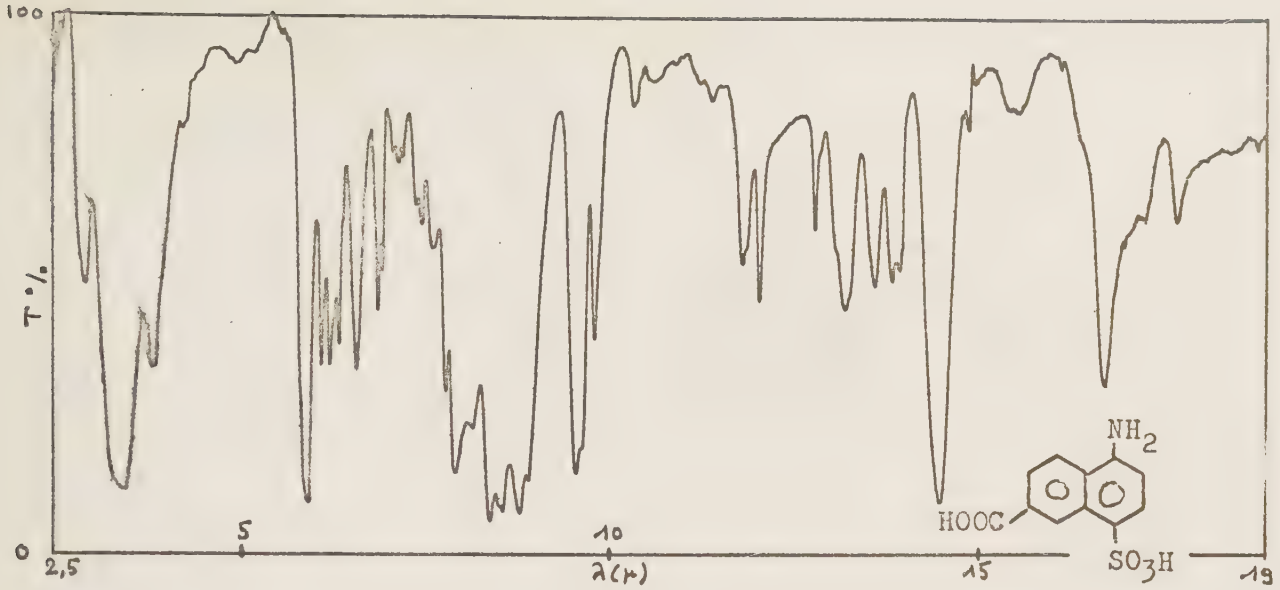

100
T %
0
2,5
5
10
λ (μ)
15
19
2HN
COOH
SO3H

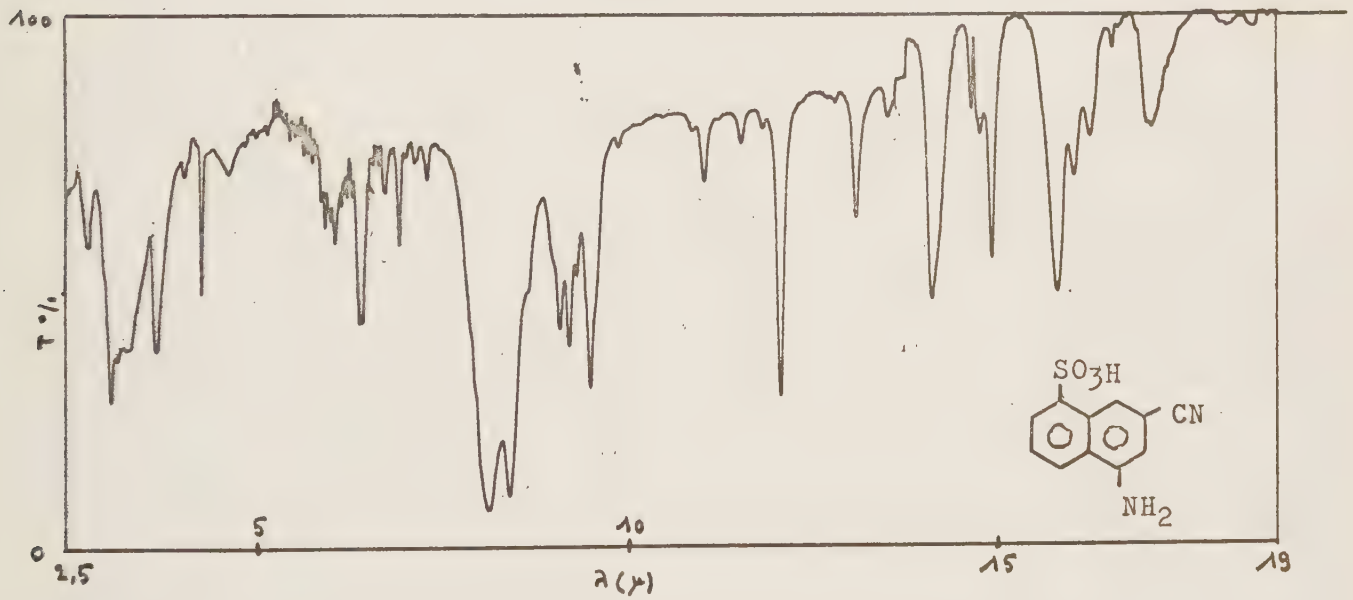

100
T %
0
2,5
10
λ (μ)
15
NH2

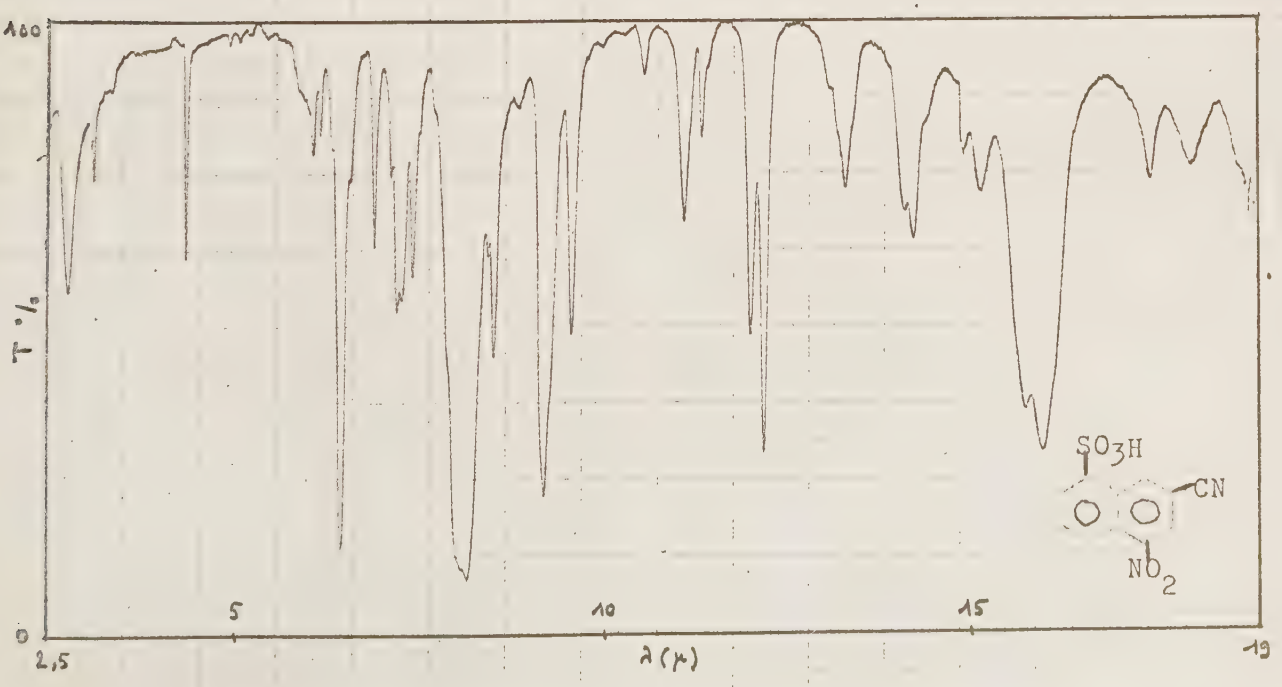

100
T°/o
0
5
10
15
19
2,5
λ(μ)
2HN
COOH
SO3H

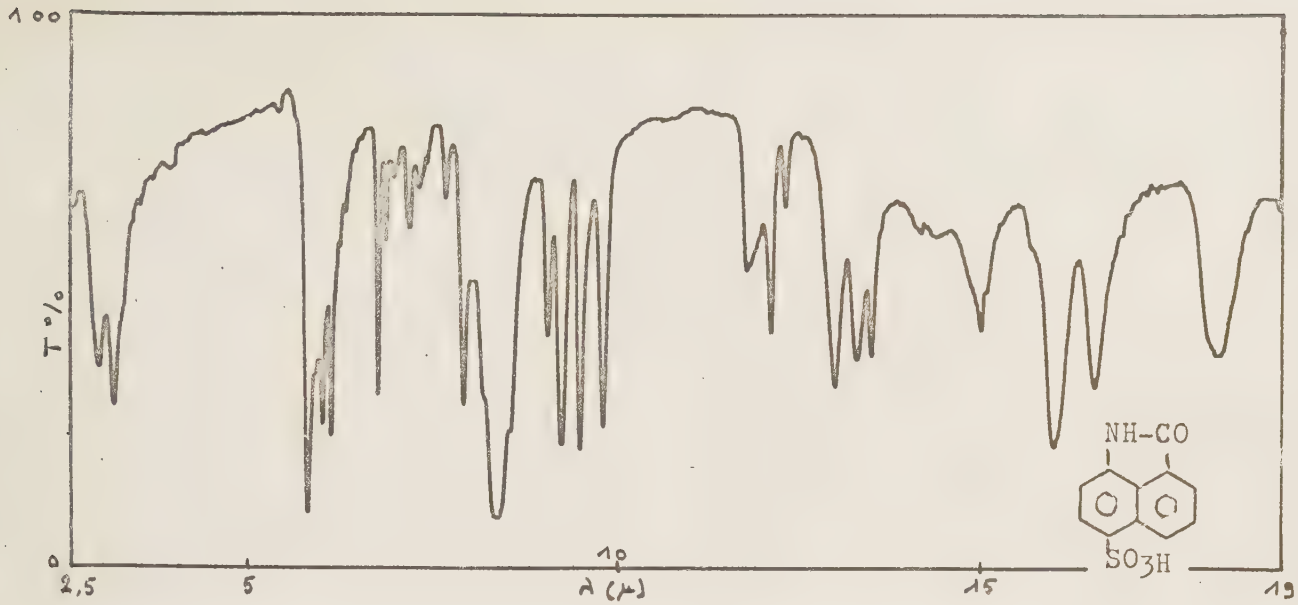

100
T°/o
0
5
10
15
2,5
λ(μ)
2HN
COOH
H3OS

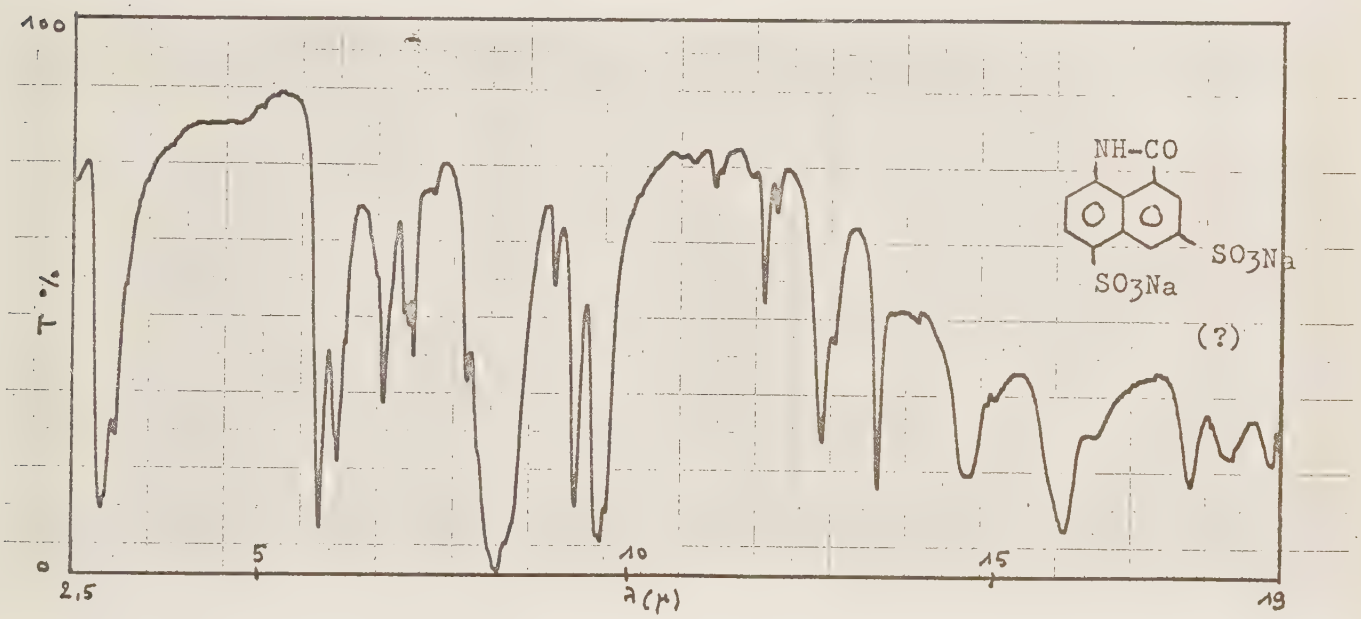

100
T°/o
0
5
10
15
19
2,5
λ(μ)
COOH
NH2
SO3H

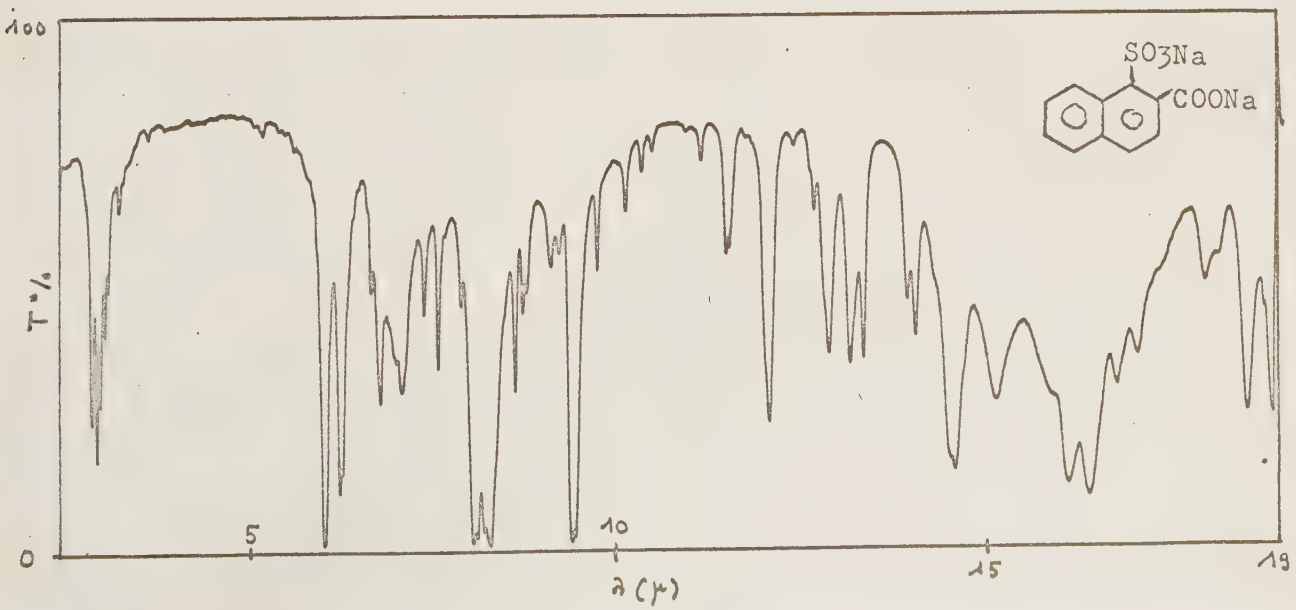

100
T °/₀
0
2,5
5
10
15
19
λ(μ)
NH2
HOOC
SO3H

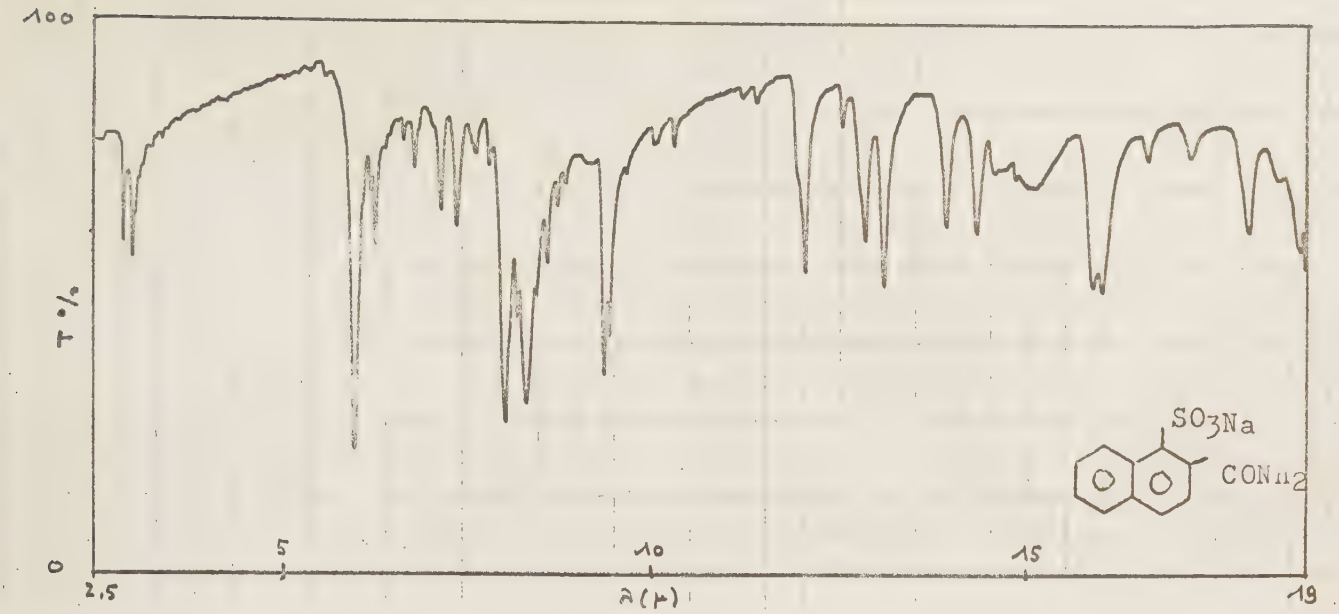

100
T °/₀
0
2,5
5
10
15
19
λ(μ)
SO3H
CN
NH2

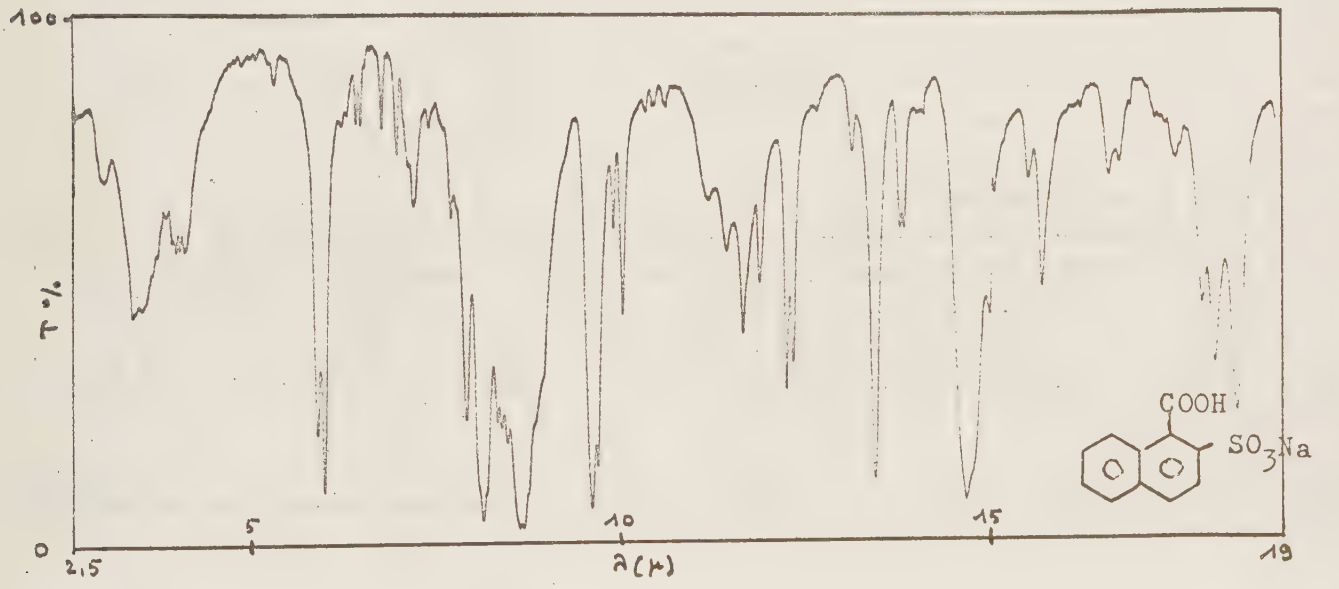

100
T °/₀
0
2,5
5
10
15
19
λ(μ)
SO3H
CN
NO2

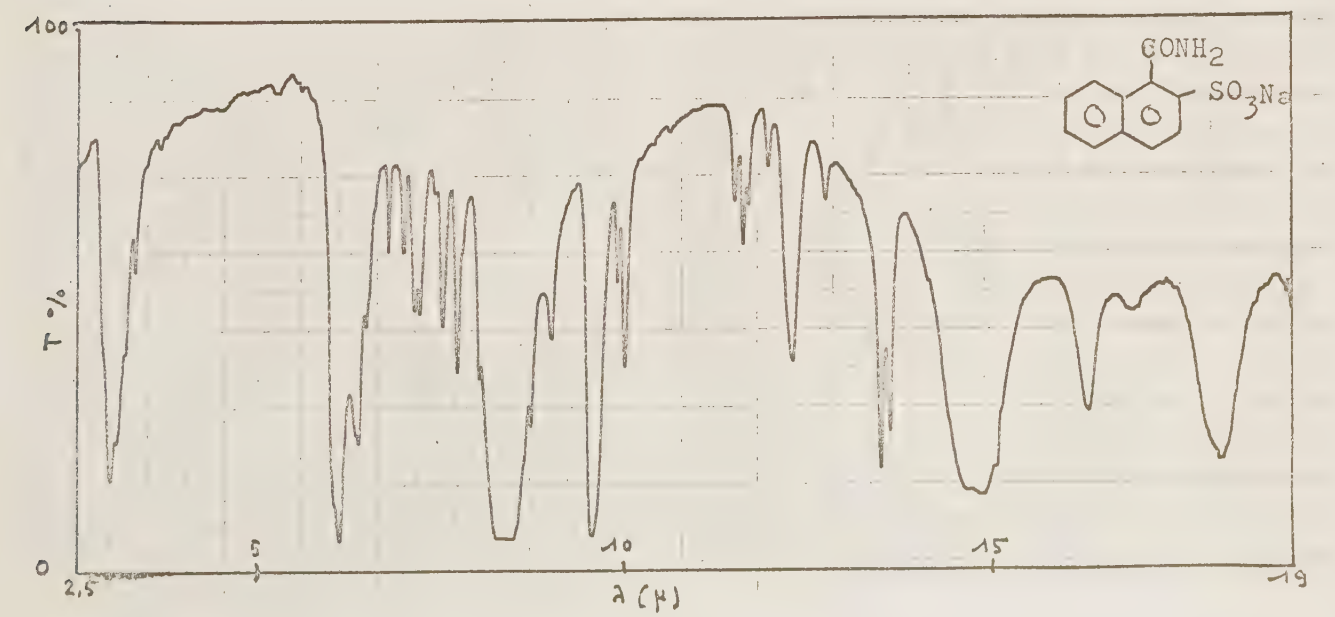

100
T°/o
0
2,5
5
10
λ (μ)
15
19
NH-CO
SO3H

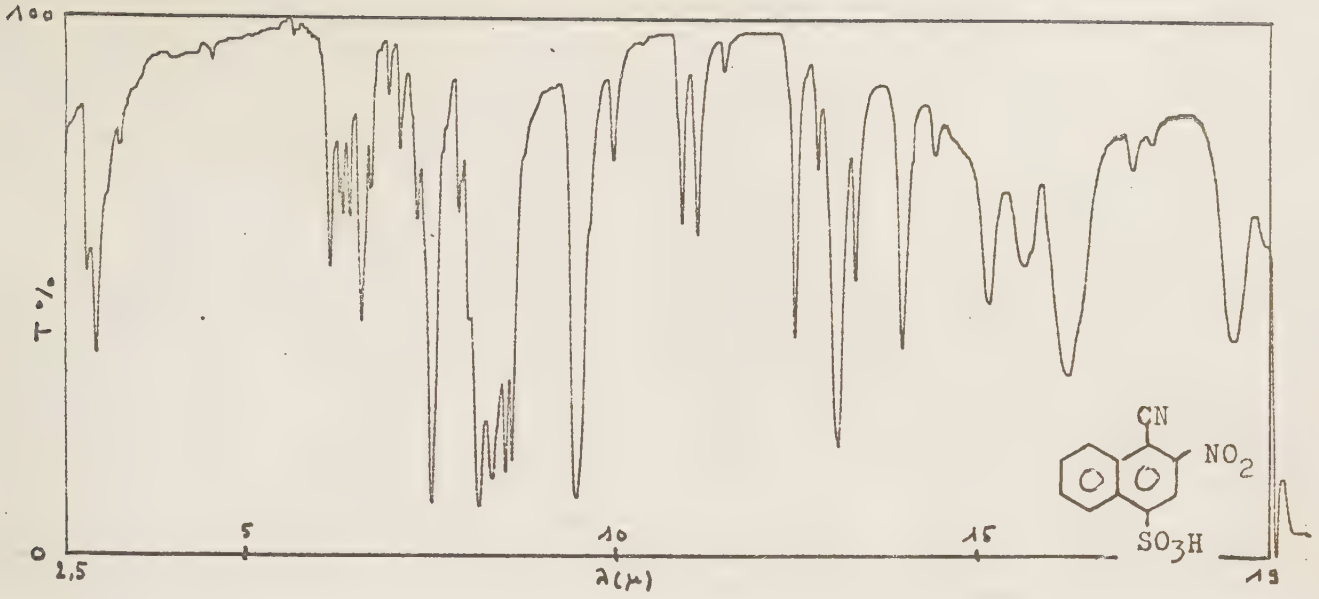

100
T°/o
0
2,5
5
10
λ (μ)
15
19
NH-CO
SO3Na
SO3Na
(?)

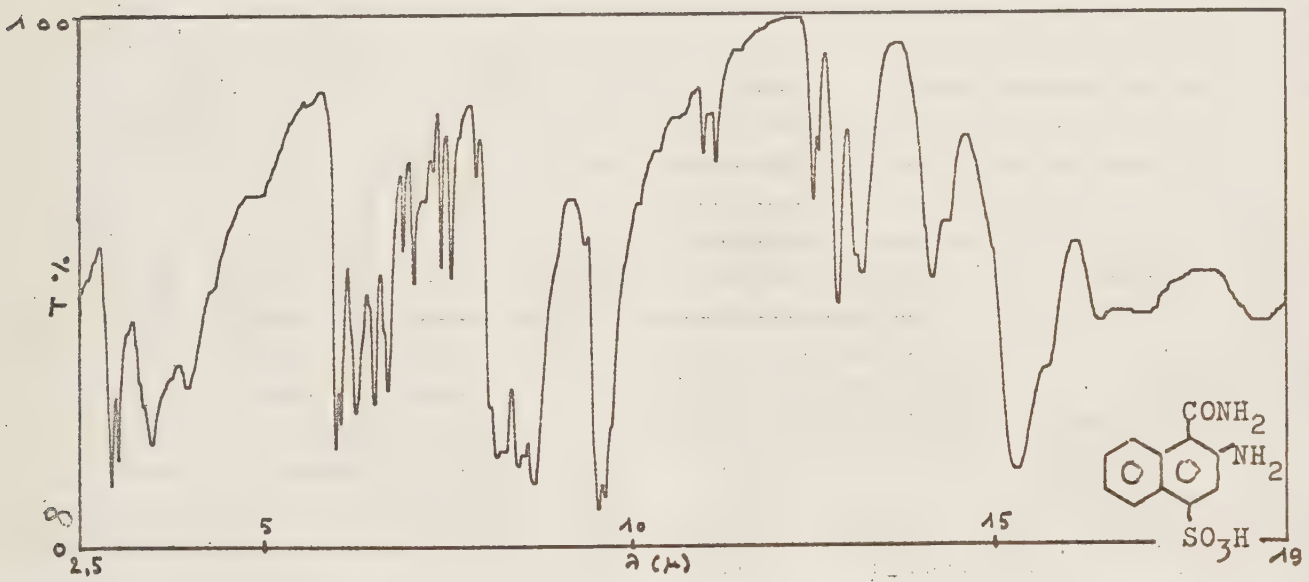

100
T°/o
0
5
10
λ (μ)
15
19
SO3Na
COONa

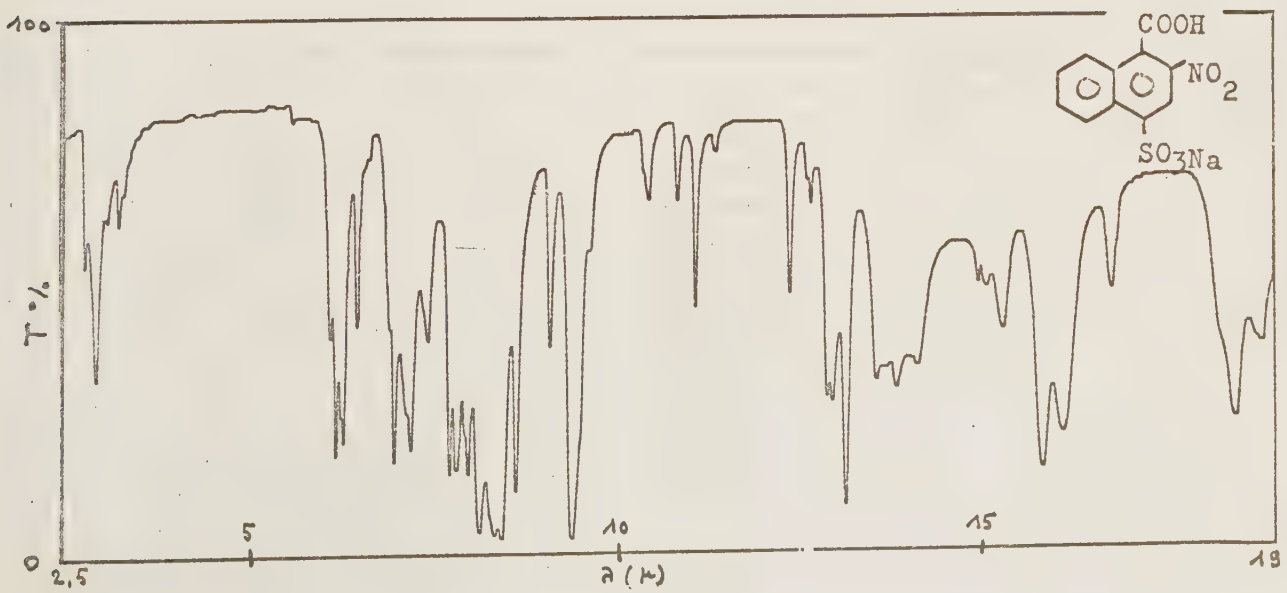

100
T °/o
0
5
10
15
2,5
λ(μ)
19
SO3Na
CONH2

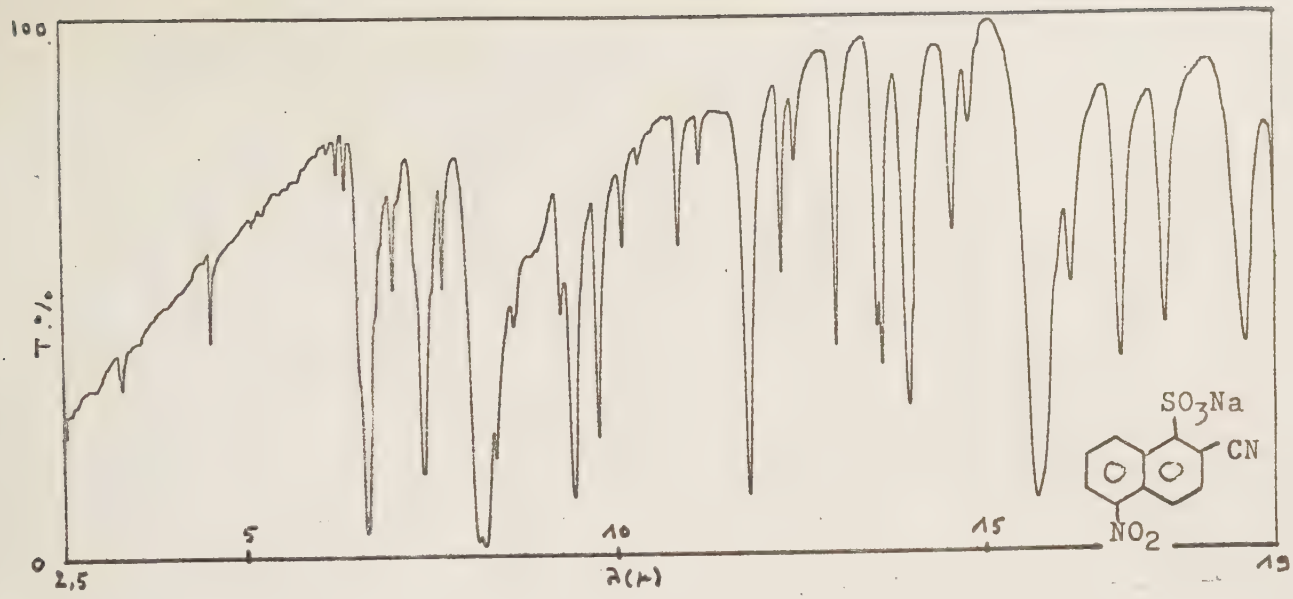

100
T °/o
0
5
10
15
2,5
λ(μ)
19
COOH
SO3Na

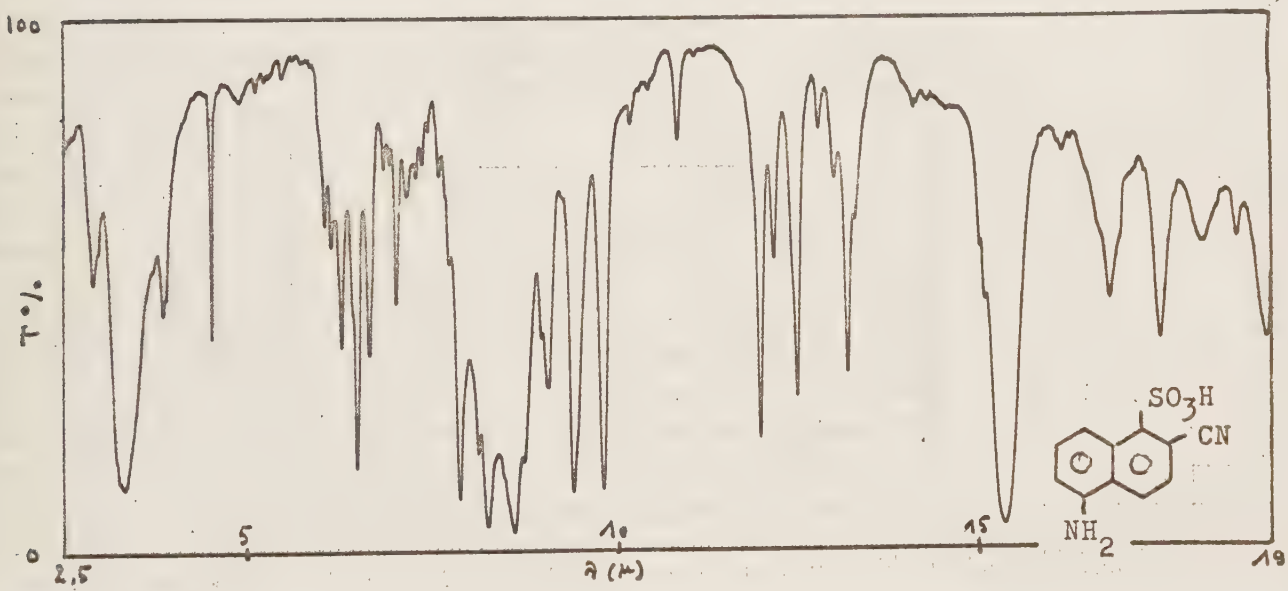

100
T °/o
0
5
10
15
2,5
λ(μ)
19
CONH2
SO3Na

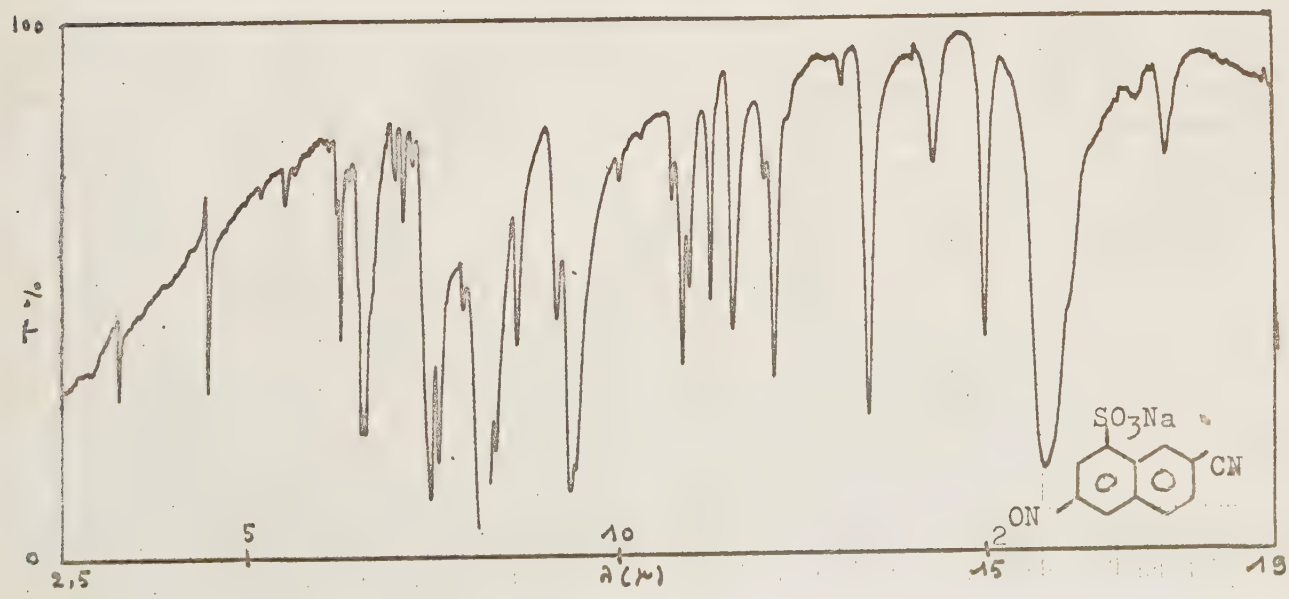

100
T °/₀
0
2,5
5
10
15
19
λ(μ)
CN
NO2
SO3H

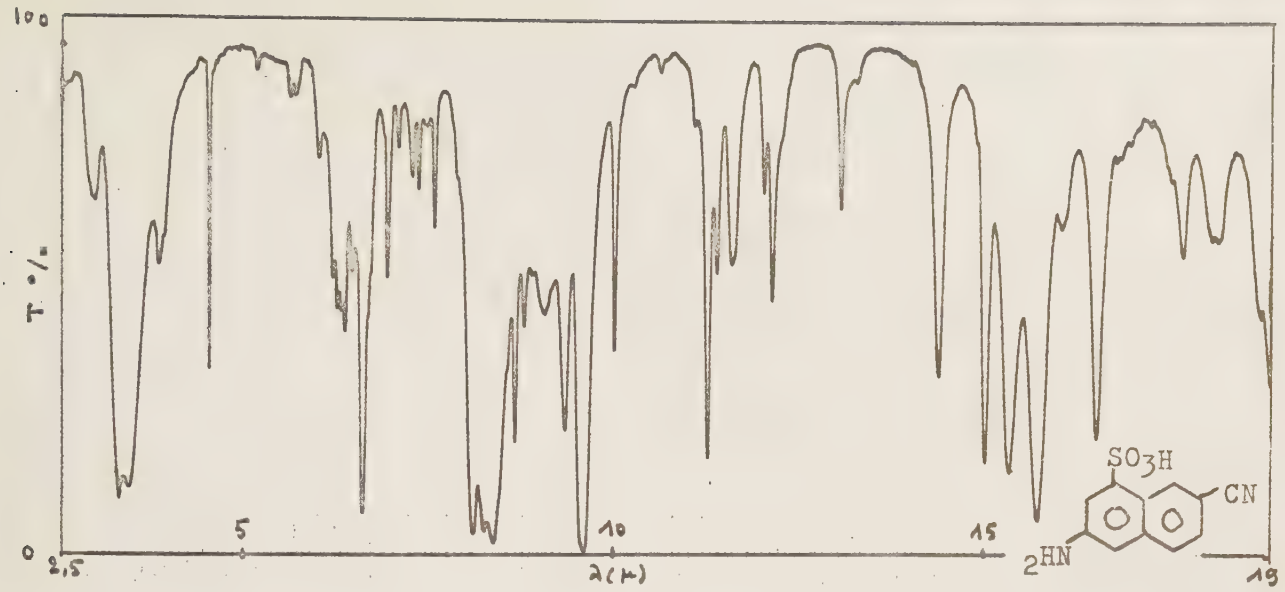

100
T °/₀
0
2,5
5
10
15
19
λ (μ)
CONH2
NH2
SO3H

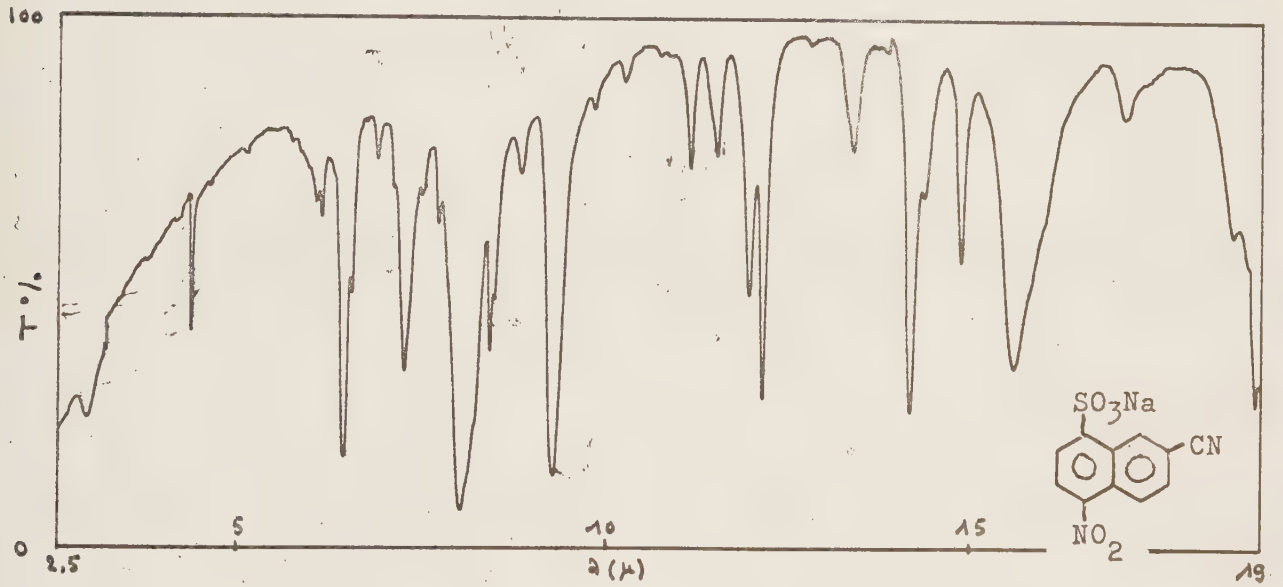

100
T °/₀
0
2,5
5
10
15
19
λ (μ)
COOH
NO2
SO3Na

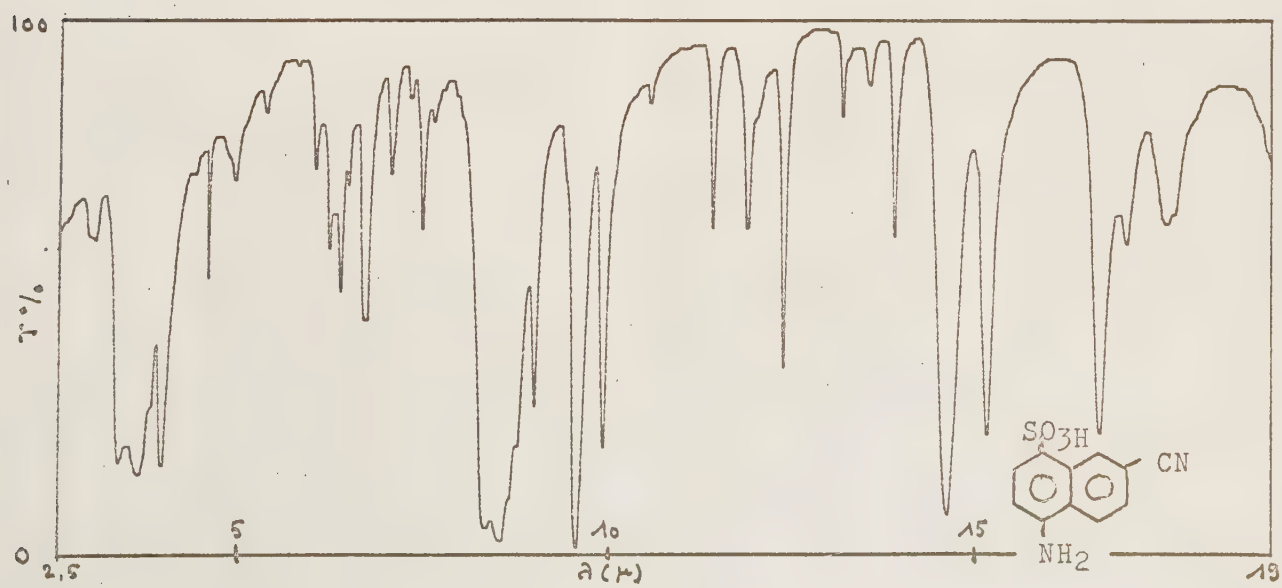

100
T °/o
0
2,5
5
10
15
19
λ (μ)
SO3Na
CN
NO2


100
T °/o
0
2,5
5
10
15
19
λ (μ)
SO3H
CN
NH2


100
T °/o
0
2,5
5
10
15
19
λ (μ)
SO3Na
CN
ON
2


100
T °/₀
0
2,5
5
10
15
19
λ (μ)
SO3H
CN
2HN


100
T °/₀
0
2,5
5
10
15
19
λ (μ)
SO3Na
CN
NO2


100
T °/₀
0
2,5
5
10
15
19
λ (μ)
SO3H
CN
NH2

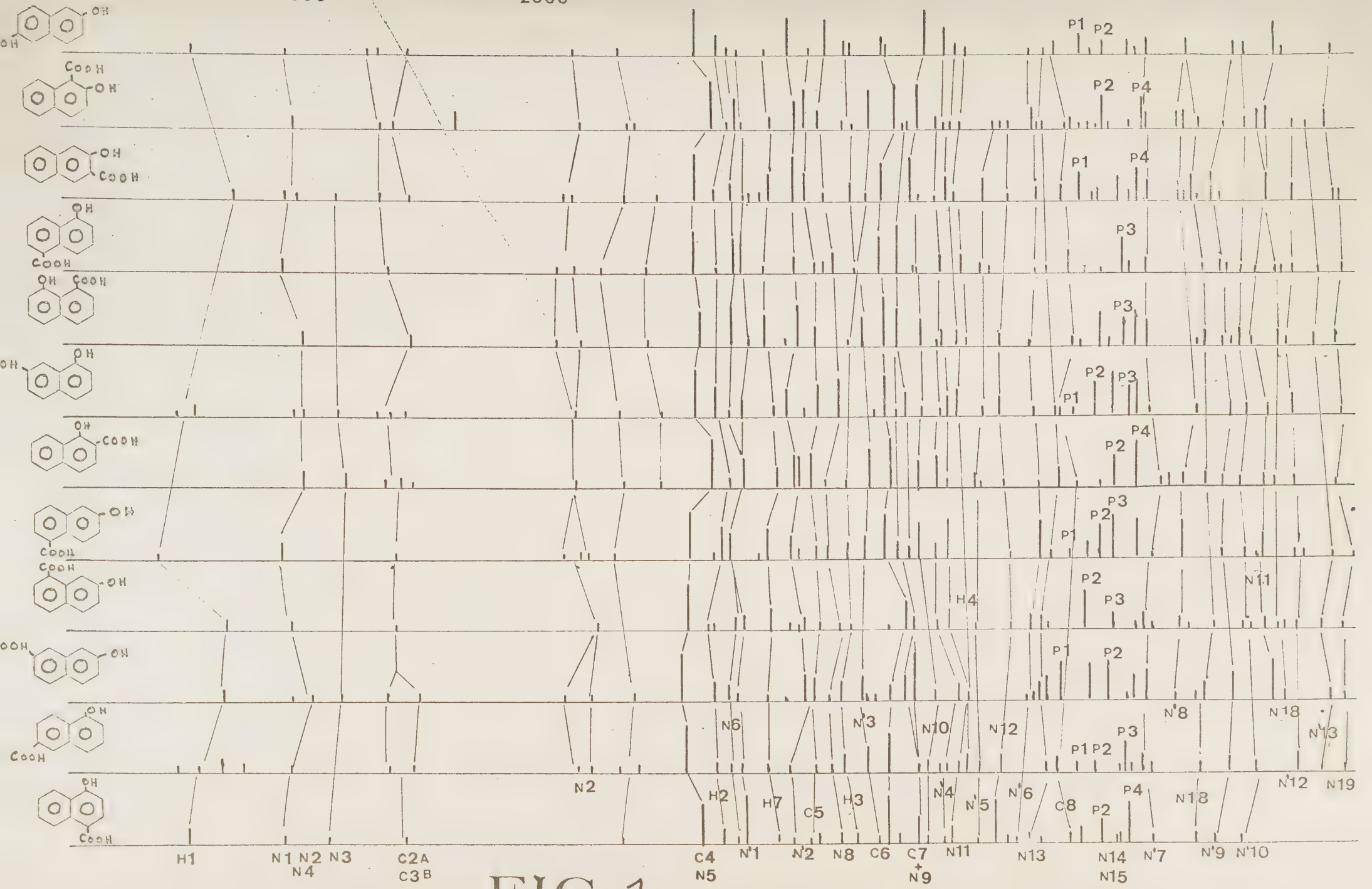

H1
N1 N2 N3
N4
C2A
C3B
N2
C4
N5
H2
H7
C5
H3
N6
N3
N1
N2
N8
C6
C7
N9
N10
N4
N5
N11
N12
N6
C8
N13
P1 P2
P2 P4
P1 P4
P3
P3
P2 P3
P1
P4
P2
P3
P1
P2
P3
P1
P2
H4
N11
P1
P2
P3
P1 P2
N8
N18
N13
N12
N19
N14
N15
N7
N9
N10

FIG. 1

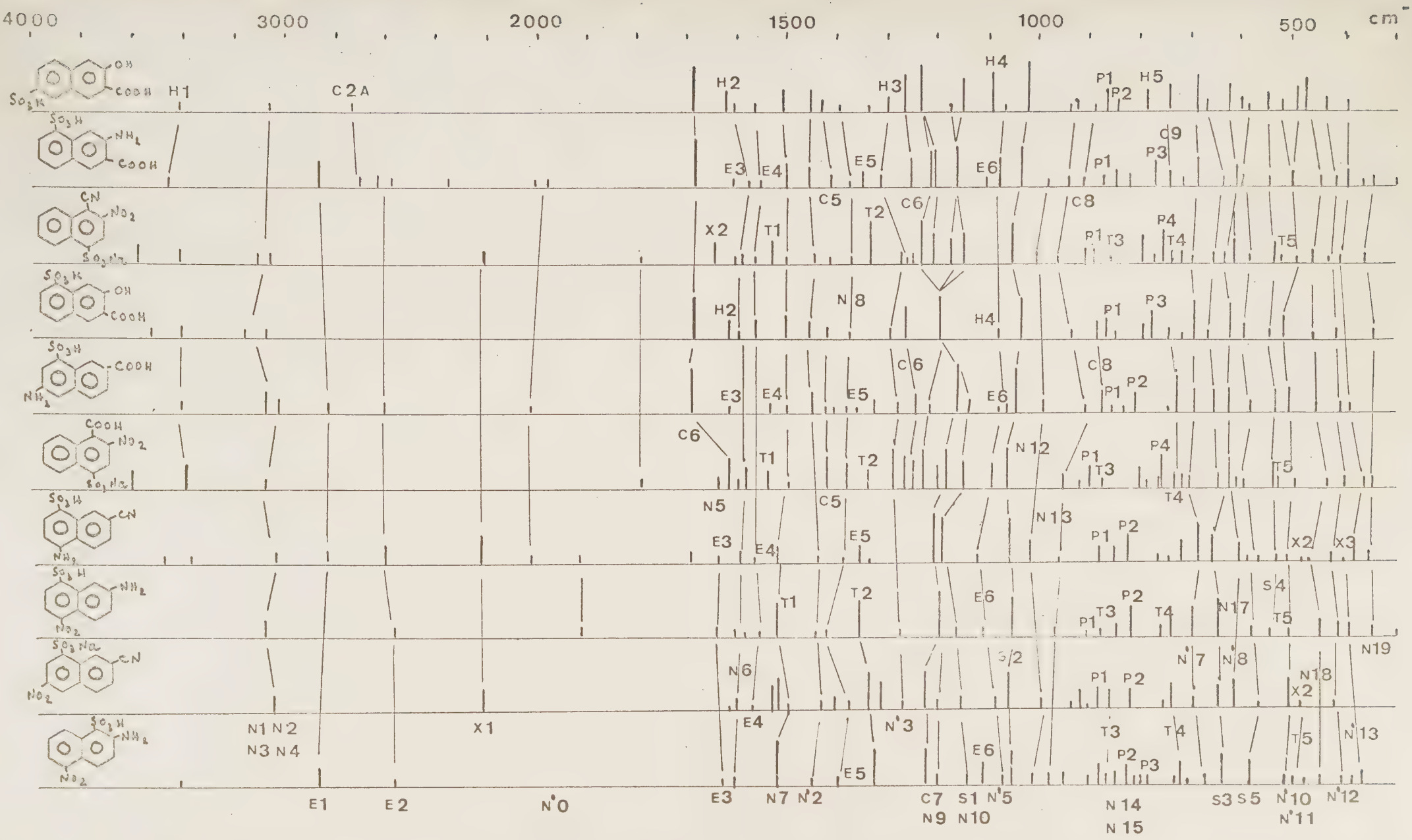

4000
3000
2000
1500
1000
500
cm⁻¹
H1
C2A
H2
H3
H4
P1
P2
H5
E3
E4
E5
E6
C9
P3
X2
T1
C5
T2
C6
C8
P4
T3
T4
T5
N8
N12
N5
C7
S1
N9
N10
N13
S4
N17
N6
S2
N7
N8
N18
N19
N1 N2
N3 N4
X1
N'0
N'3
N'5
N 14
N 15
S3 S5
N'10
N'11
N'12
N'13
152

FIG. 2

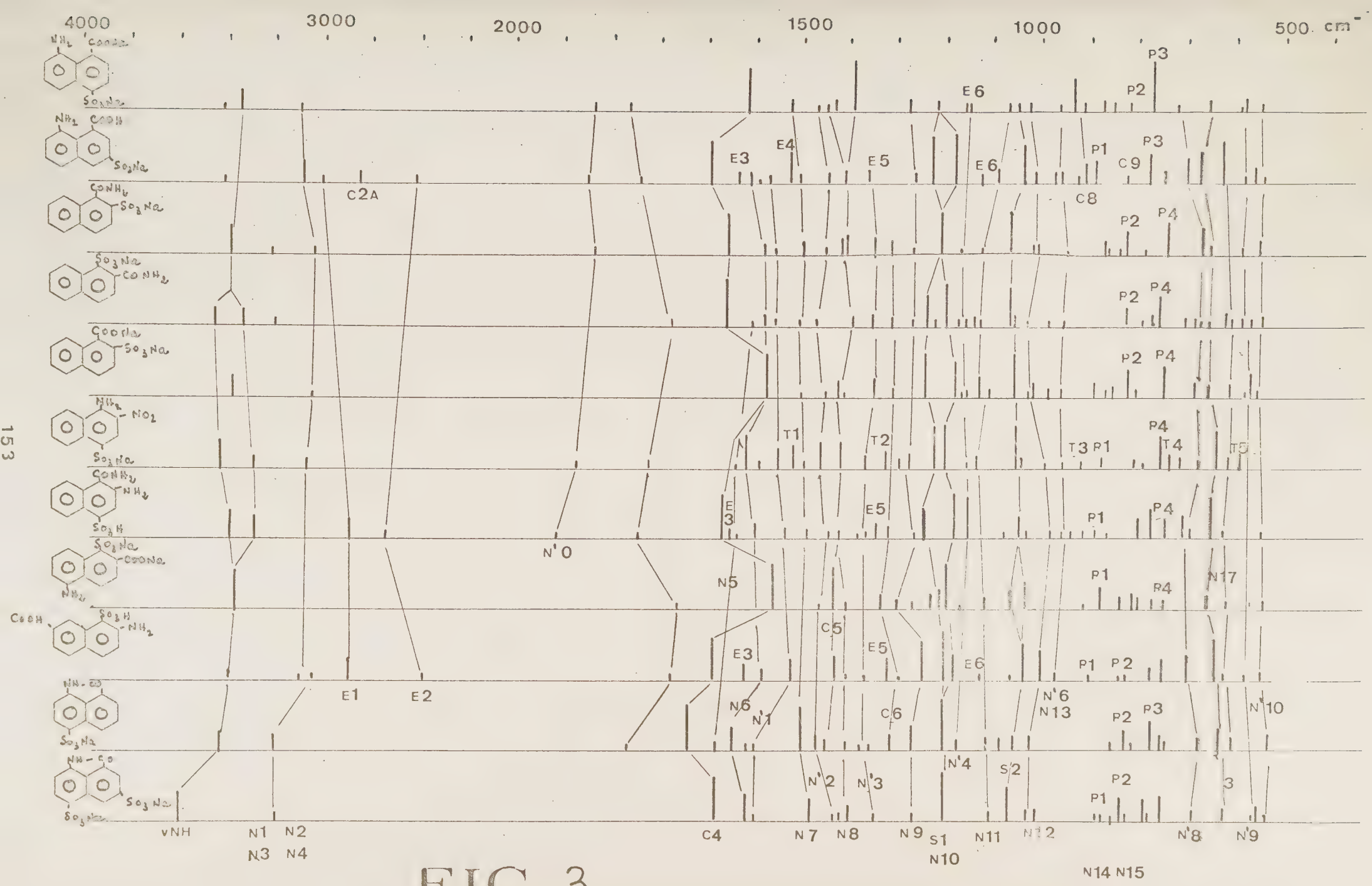

4000
3000
2000
1500
1000
500 cm⁻¹
153
vNH
N1
N2
N3
N4
C4
N7
N8
N9
S1
N10
N11
N12
N14 N15
N'8
N'9
N'10
C2A
E1
E2
E3
E4
E5
E6
C5
C6
C8
C9
N'0
N5
N6
N'1
N'2
N'3
N'4
S2
N'6
N13
N17
T1
T2
T3
T4
T5
P1
P2
P3
P4

FIG. 3

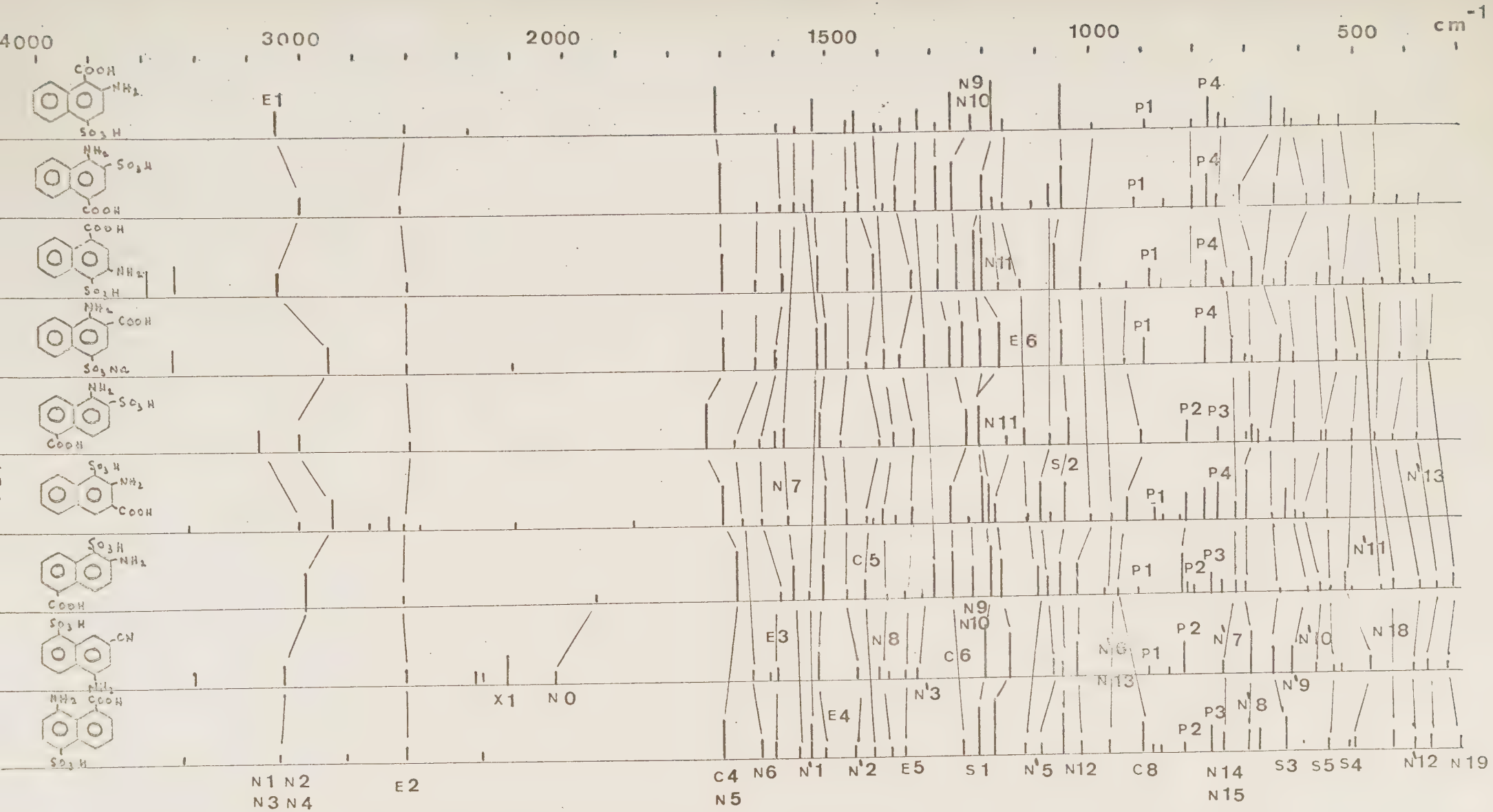

4000
3000
2000
1500
1000
500
cm-1
E1
N9
N10
P1
P4
N11
E6
P2
P3
S/2
N7
N13
C5
N8
C6
E3
E4
N'3
X1
N0
N1 N2
N3 N4
E2
C4 N6 N'1 N'2 E5 S1 N'5 N12 C8 N14 S3 S5 S4 N12 N19
N5
N15

FIG. 4

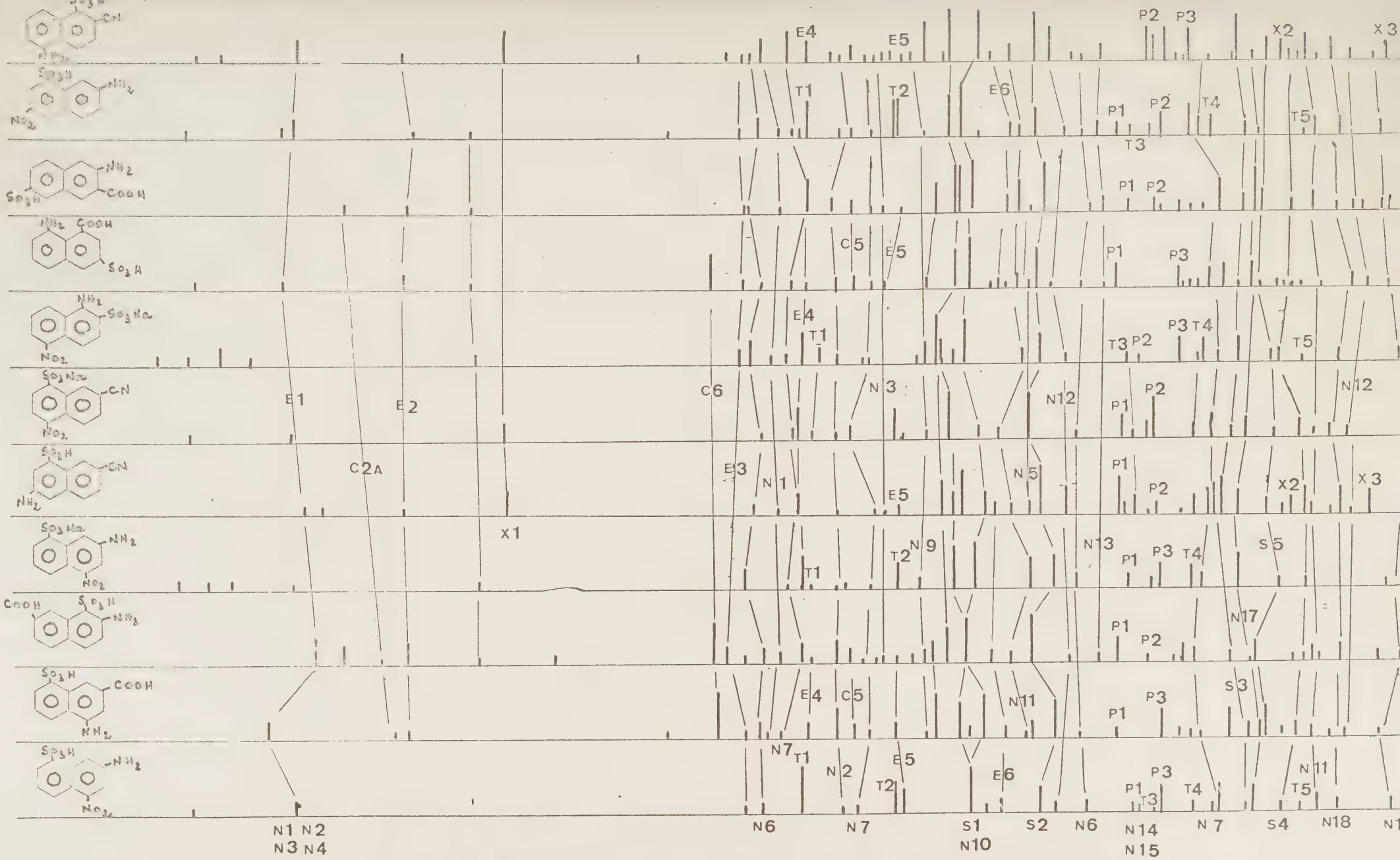

E4
E5
P2
P3
X2
X3
T1
T2
E6
P1
P2
T4
T5
T3
C5
E5
P1
P3
E4
T1
T3
P2
P3
T4
T5
C6
N3
N12
P1
P2
N12
E1
E2
E3
N1
E5
N5
P1
P2
X2
X3
C2A
X1
T1
T2
N9
N13
P1
P3
T4
S5
P1
P2
N17
E4
C5
N11
P3
P1
S3
N7
T1
N2
E5
T2
E6
P3
P1
T3
T4
N11
T5
N1 N2
N3 N4
N6
N7
S1
N10
S2
N6
N14
N15
N7
S4
N18
N1

FIG. 5

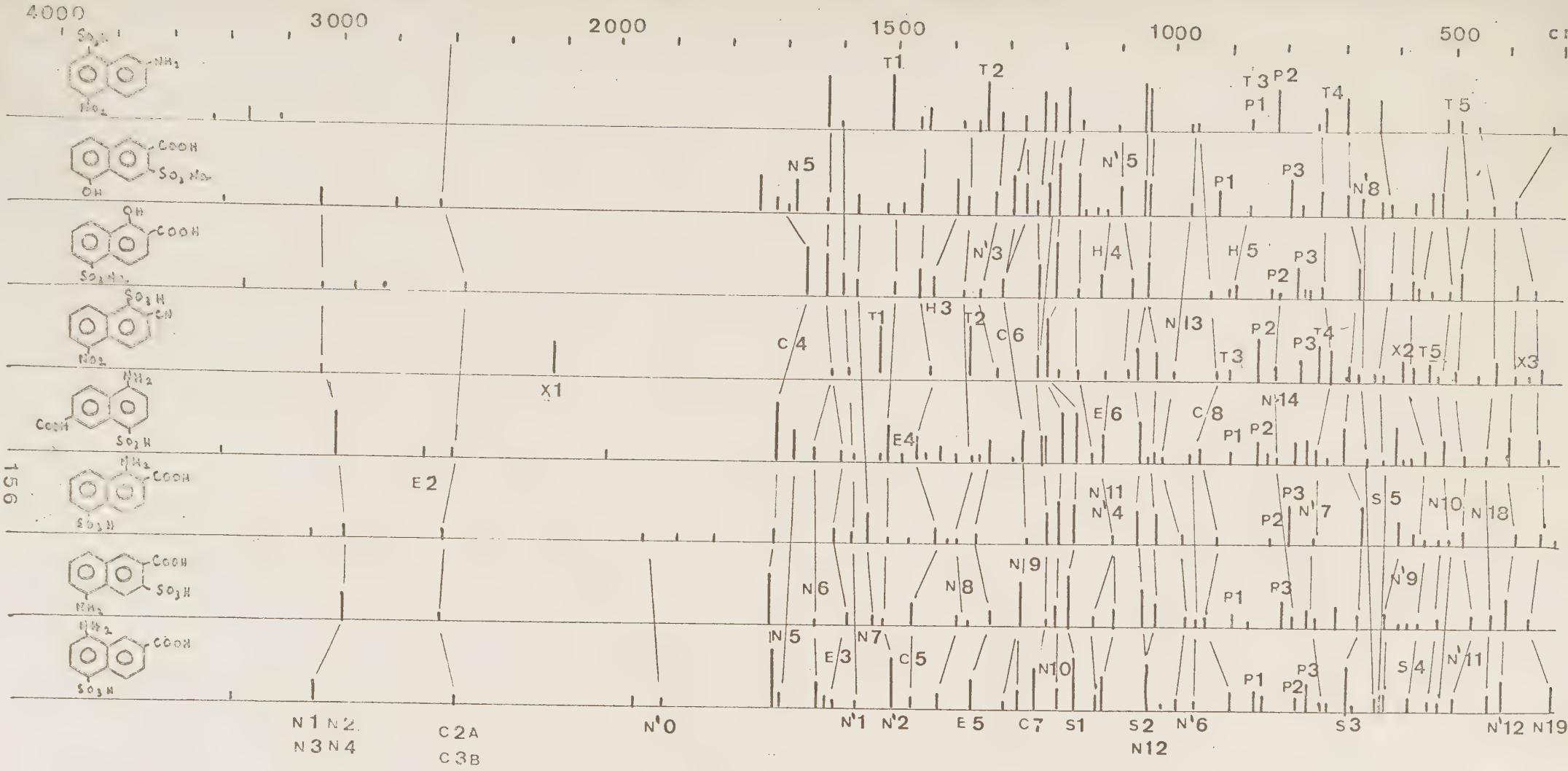

4000
3000
2000
1500
1000
500
156
T1
T2
T3
P2
P1
T4
T5
N5
N'5
P1
P3
N8
N3
H4
H5
P2
P3
H3
T1
T2
C4
C6
N13
P2
P3
T4
T3
X2
T5
X3
X1
E6
C8
N14
E4
P1
P2
E2
N11
N'4
P3
P2
N'7
S5
N10
N18
N9
N6
N8
N9
P1
P3
N5
N7
E3
C5
N10
P1
P3
P2
S4
N'11
N1 N2
N3 N4
C2A
C3B
N'0
N'1
N'2
E5
C7
S1
S2
N12
N'6
S3
N'12
N19

FIG. 6

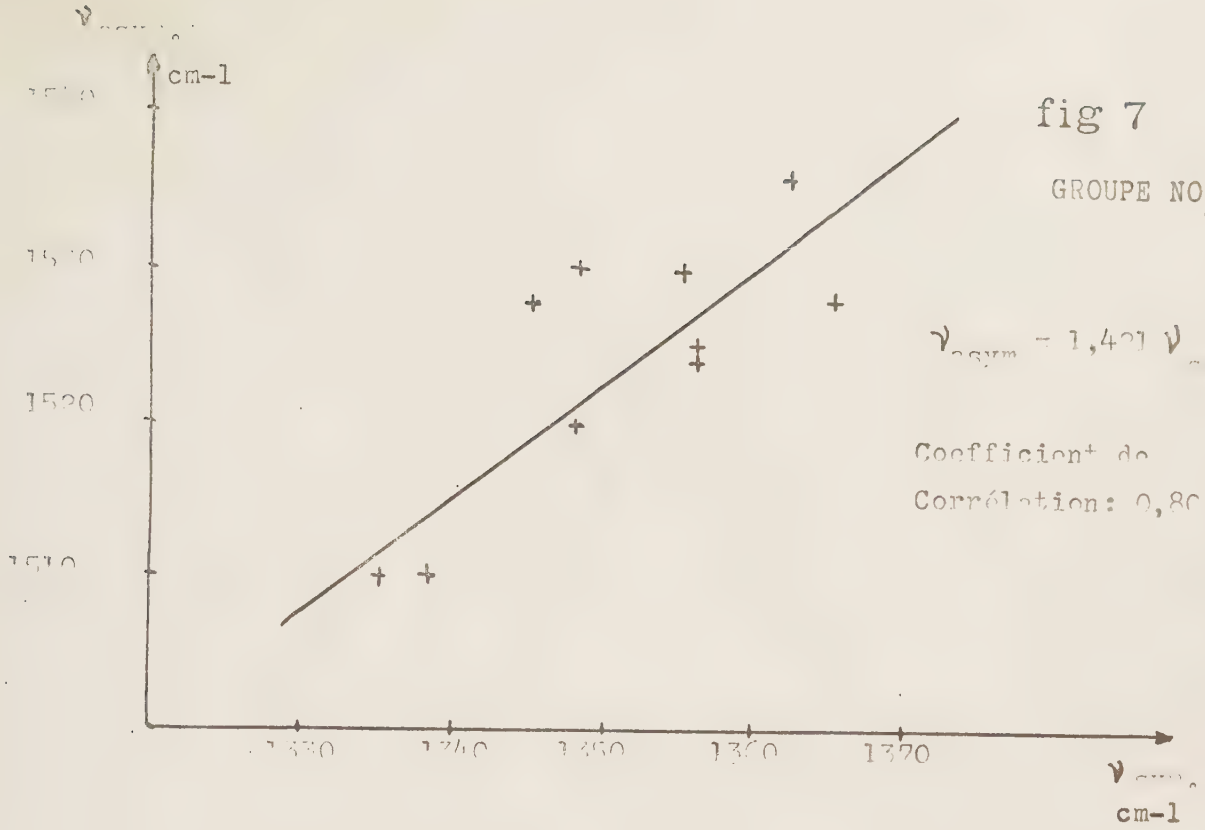


fig 7

GROUPE NO_2

$\nu_{asym} = 1{,}401\ \nu_{...} - 91$

Coefficient de
Corrélation: 0,80

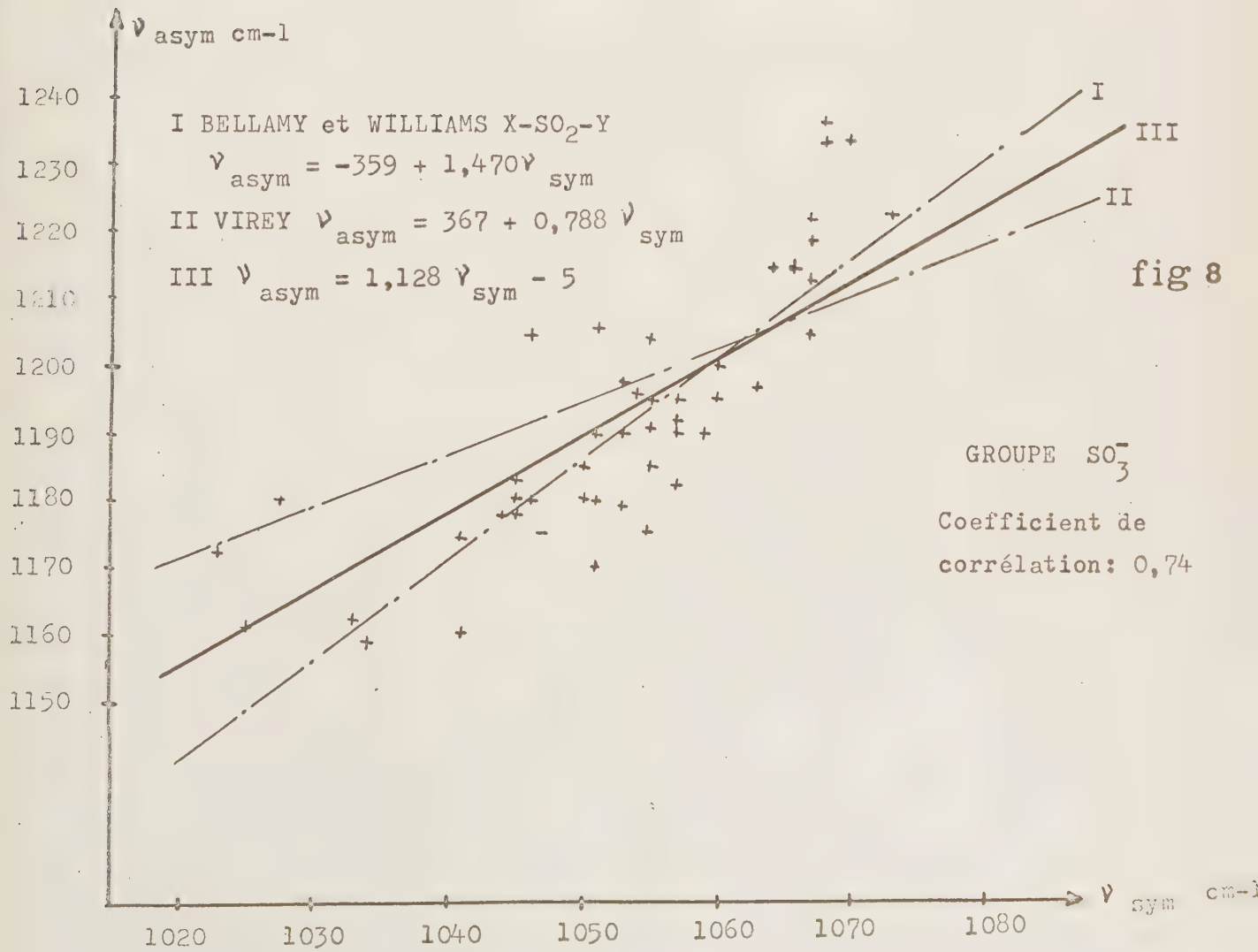


fig 8

GROUPE SO_3^-

Coefficient de
corrélation: 0,74

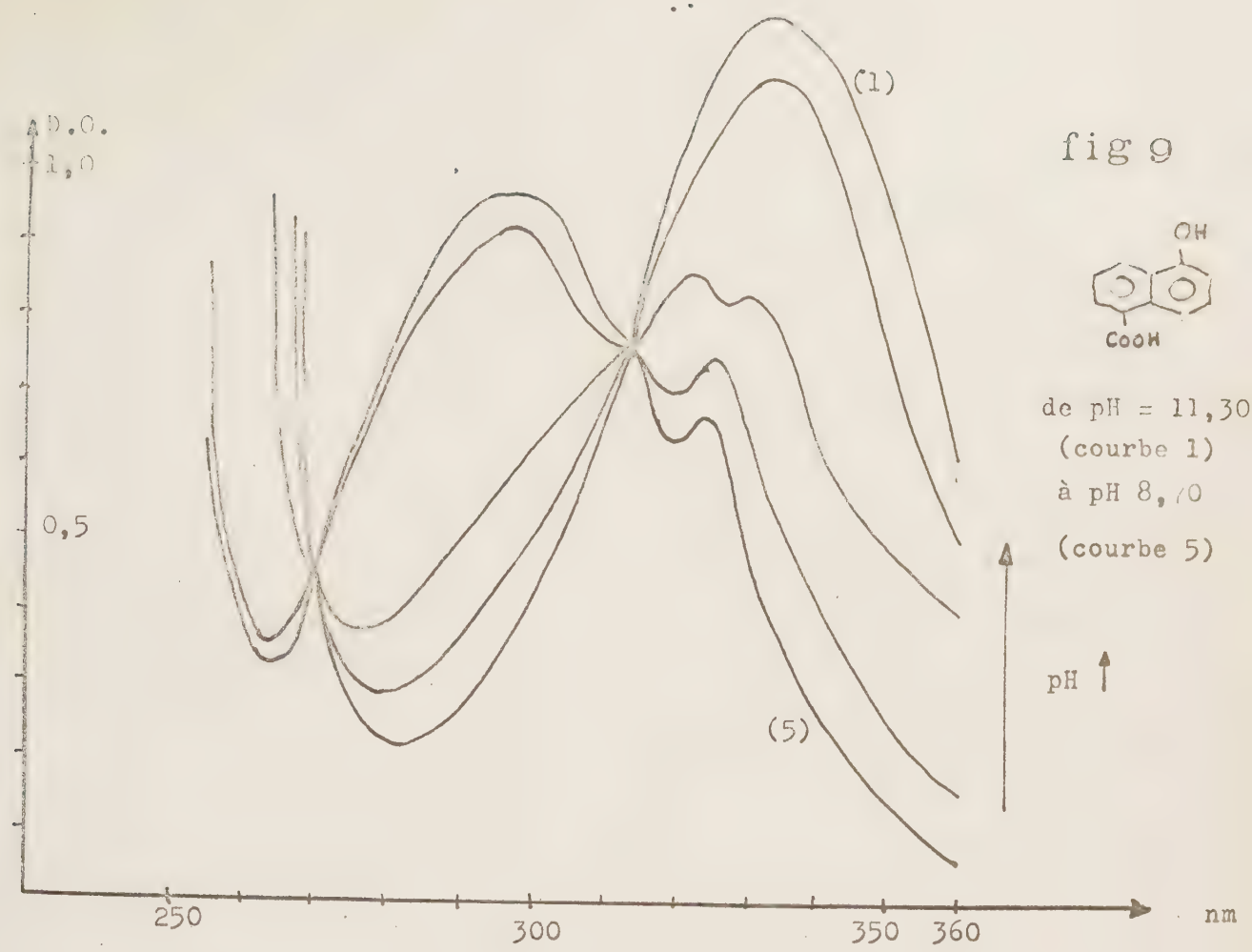


fig 9

de pH = 11,30
(courbe 1)
à pH 8,70
(courbe 5)

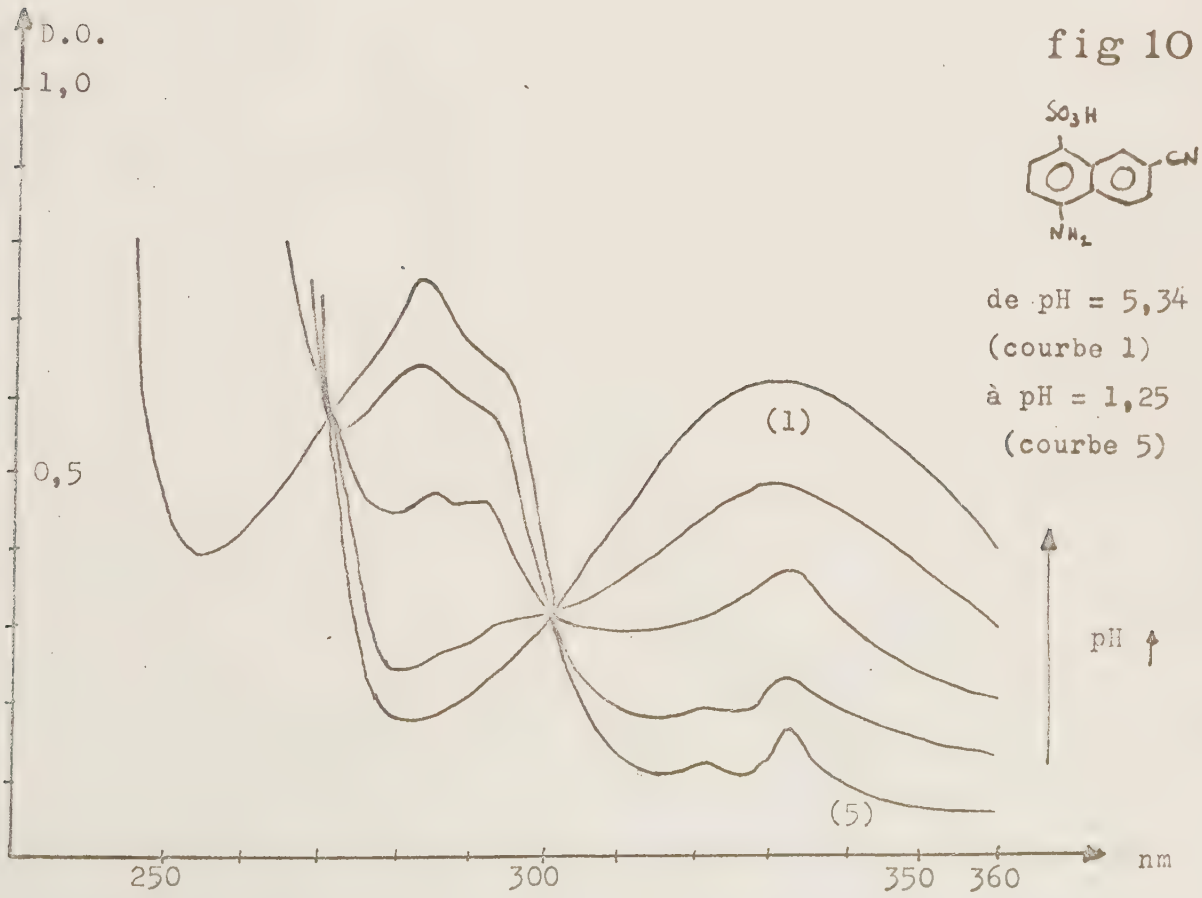


fig 10

de pH = 5,34
(courbe 1)
à pH = 1,25
(courbe 5)

fig 11

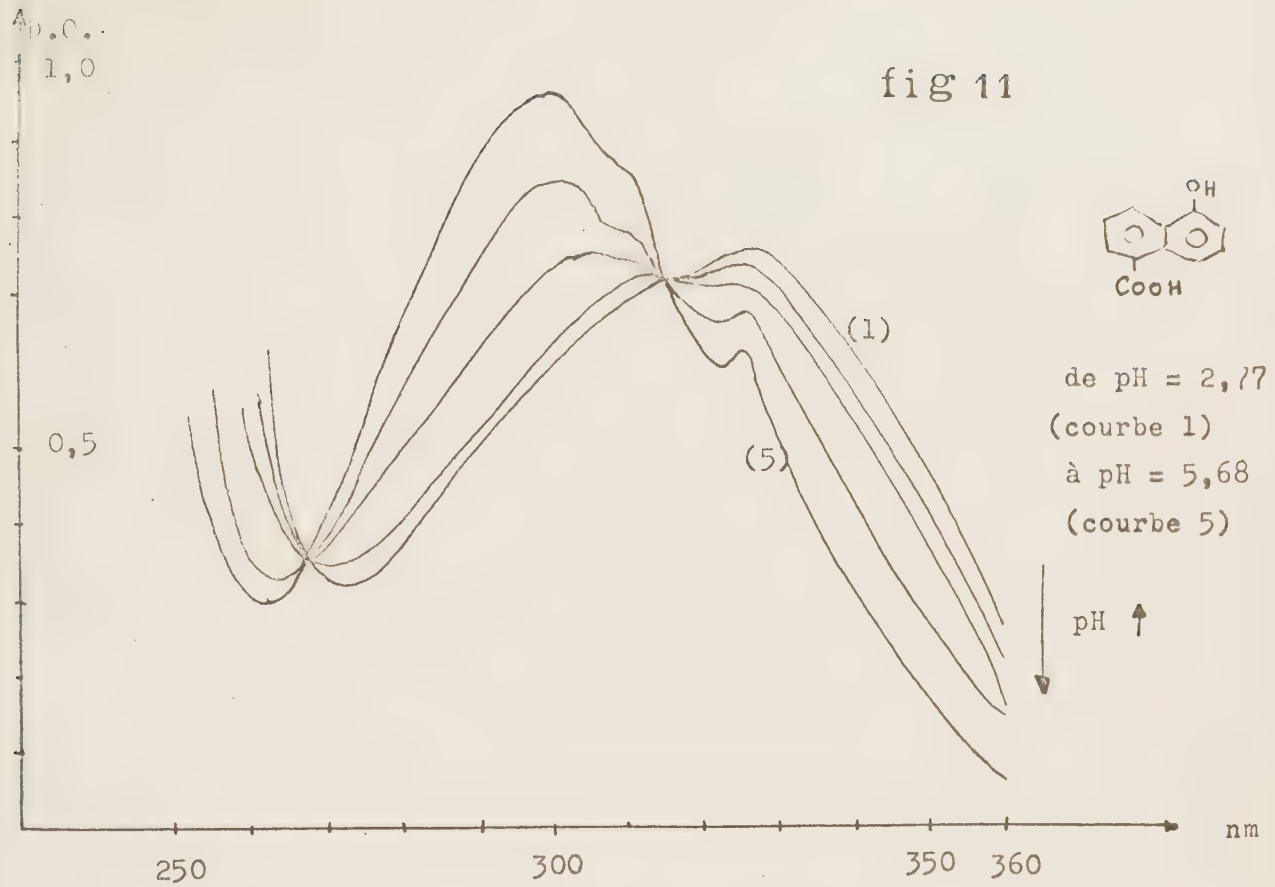
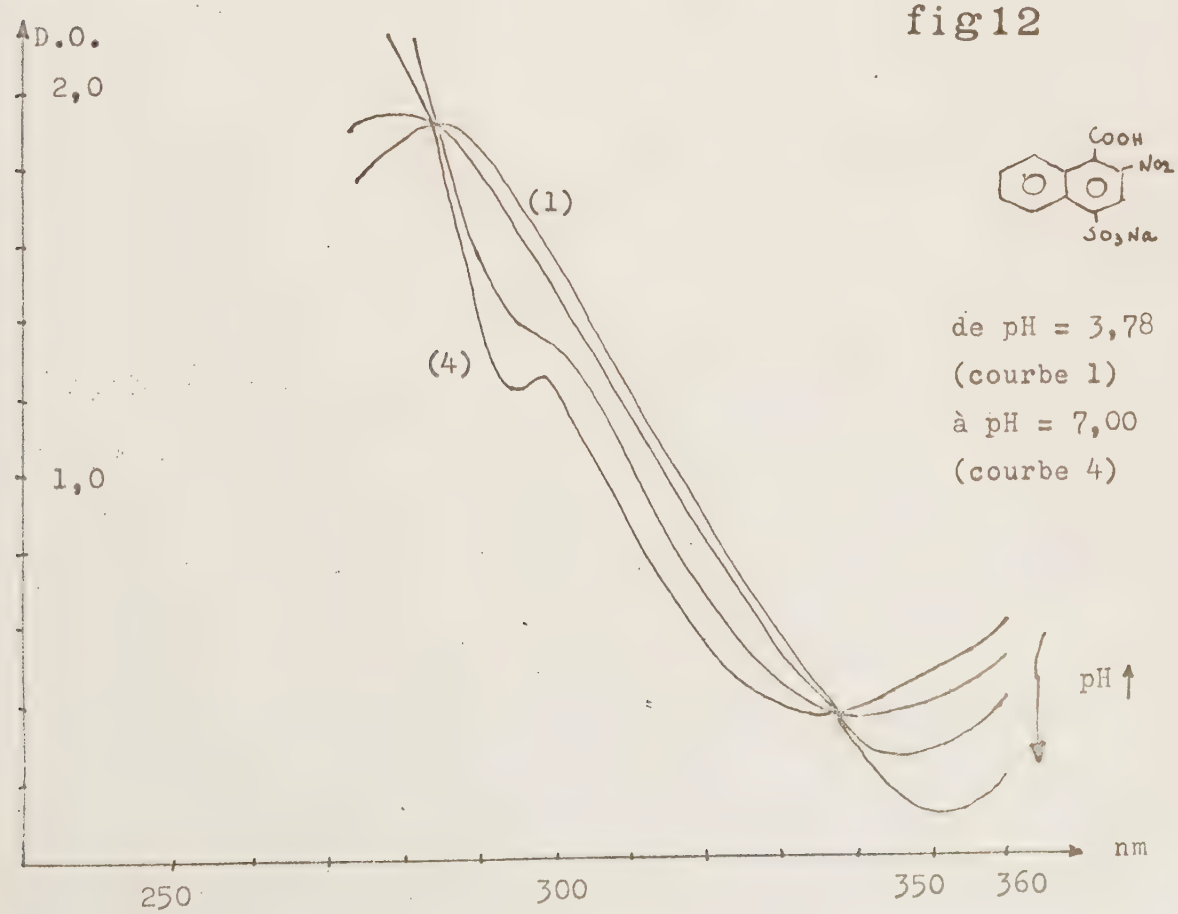

D.O.
1,0
0,5
(1)
(5)
OH
COOH
de pH = 2,77
(courbe 1)
à pH = 5,68
(courbe 5)
pH
nm
250
300
350
360

fig12


D.O.
2,0
1,0
(1)
(4)
COOH
NO2
SO3Na
de pH = 3,78
(courbe 1)
à pH = 7,00
(courbe 4)
pH
nm
250
300
350
360

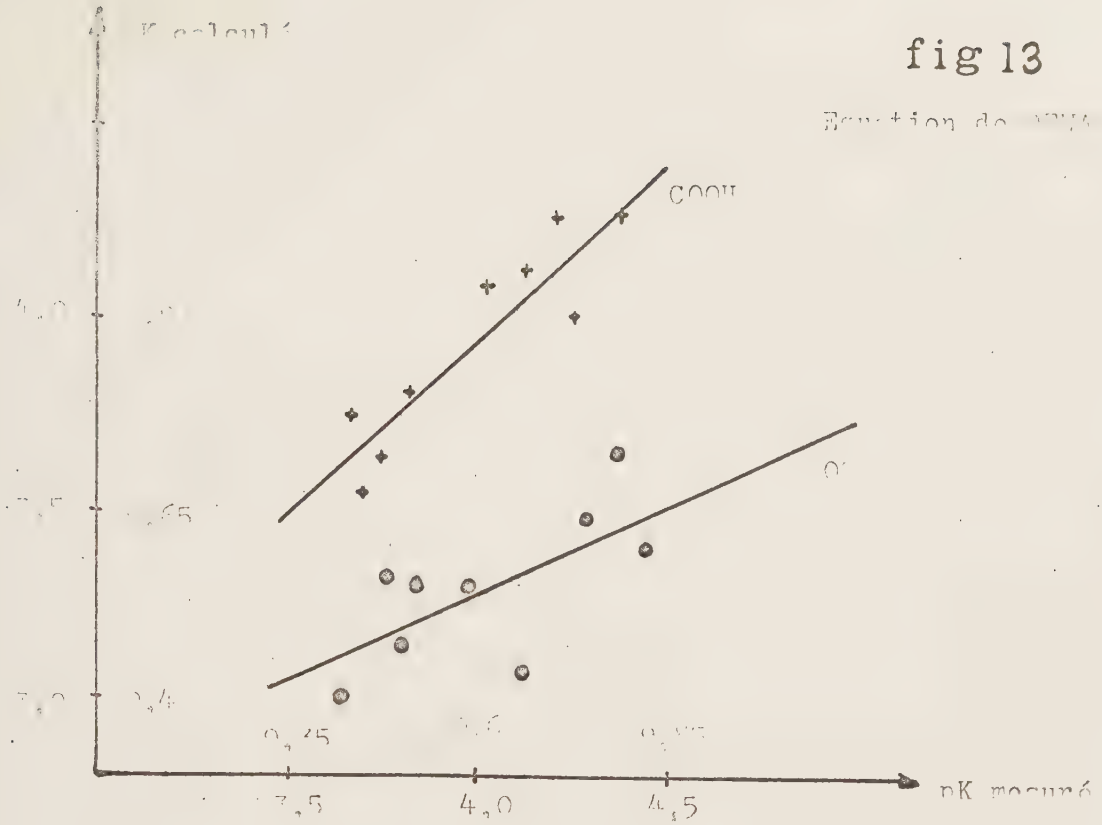


fig 13

Equation de [illegible]

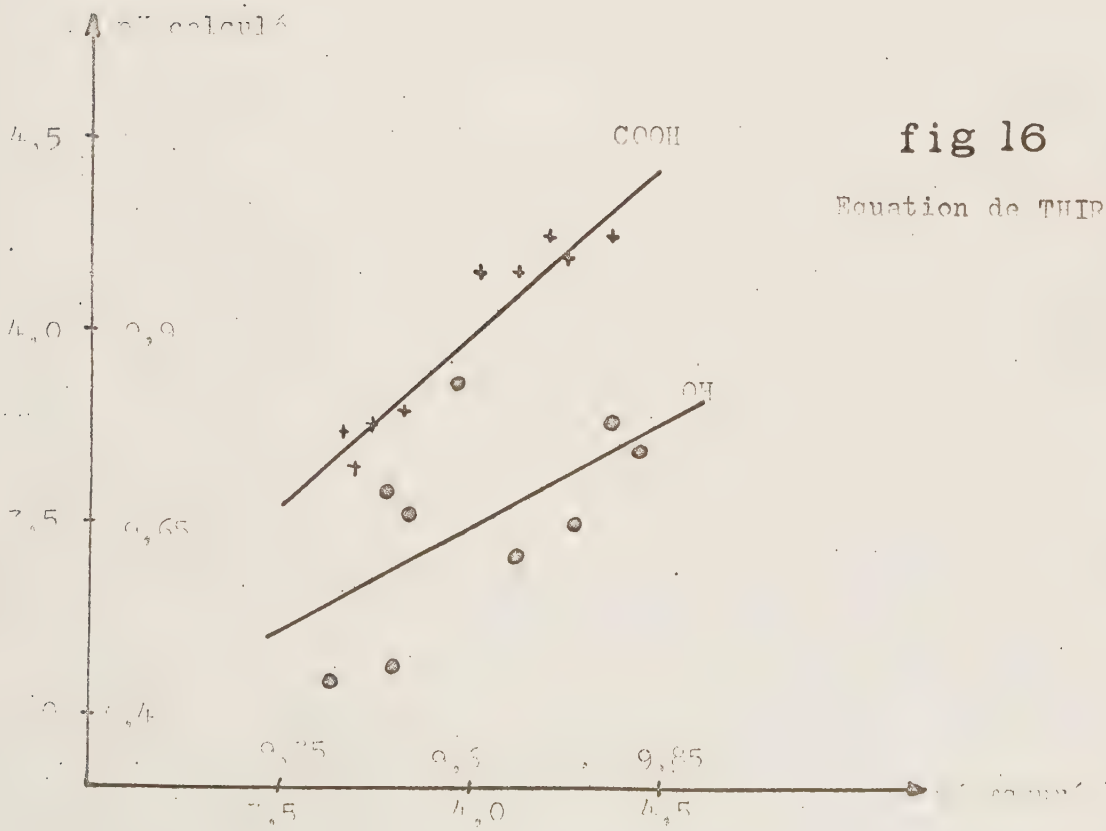
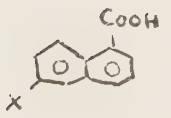


fig 16

Equation de THIROT

FIG 14



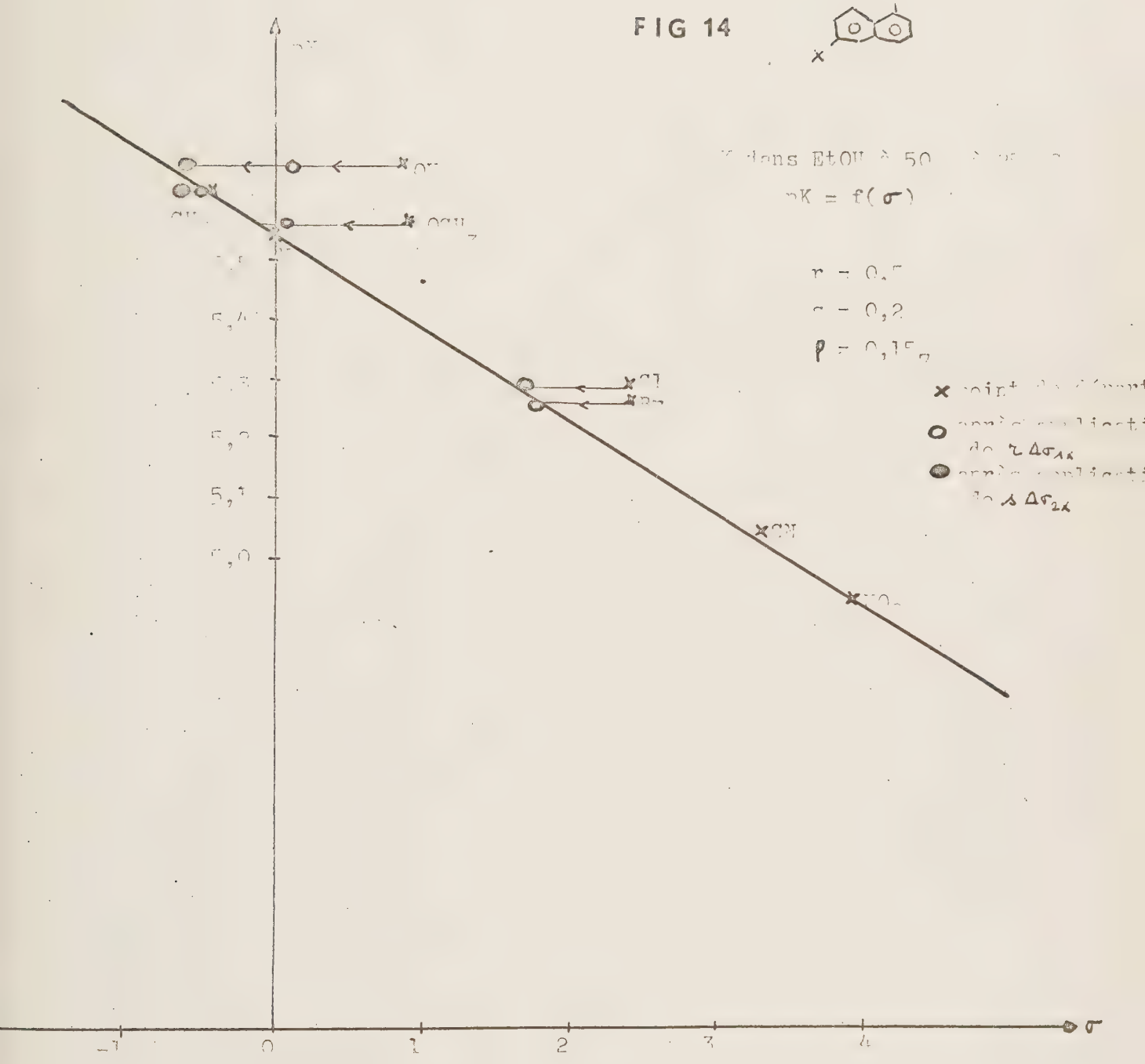
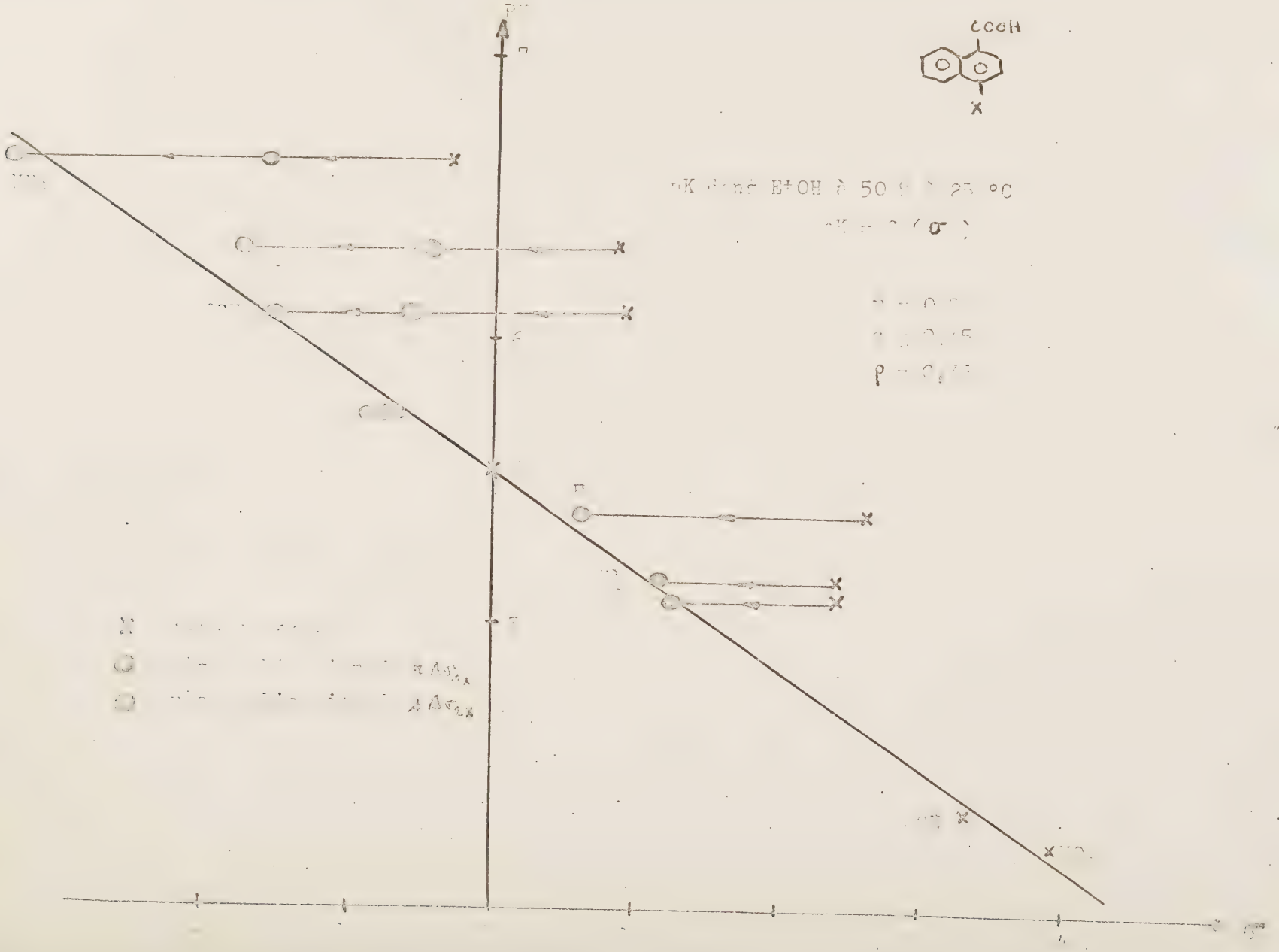


FIG 15



B I B L I O G R A P H I E

. J. MAYER	Thèse de Docteur Ingénieur, Fac. Sci. Rouen 1969
. J. VIREY	Thèse de Docteur Ingénieur, Fac. Sci. Rouen 1969
. BEILSTEIN II, 11, 231	
. J.P. SENET	Thèse de Docteur Ingénieur, Fac. Sci. Rouen 1970
. R? HERZ, F. SCHULTE	U.S. PAtent 1780077 Oct. 1928 C.A. 25 10908
. I.G FARBENIND.	E.P. 276126, F.P. 620718, Schwz. P. 128899
. P. PETITCOLAS, P.Y. RISLER	Travaux non publiés, I.N.S.C.I.R. 1965
. I.G. FARBENIND.	E.P. 276126, F.P. 620718 BEILSTEIN II, 14 521
. P. PETITCOLAS, M. DUBERN	Travaux non publiés, I.N.S.C.I.R. 1965
. BEILSTEIN II, 14, 521, E II,11, 231	
. J.P. DHAINAUT, J. MAYER, I. MENTRE, J.C. PAYAN	Travaux non publiés I.N.S.C.I.R. 1967
. J.C. PAYAN	Travaux non publiés, I.N.S.C.I.R. 1967
. D.C. MORRISON, H.P.C. LEE	J. Org. chem. 27 3336-3337 1962
. D.C. MORRISON	U.S. Patent 3251877, 17 mai 1966
. S.V. BOGDANOV, B.I. KARAVAEV	Zh. Obshchei Khim. 23 1757-1764 1953
. ORGANIC SYNTHESES 411-413	
. J. MAYER	Travaux non publiés, I.N.S.C.I.R. 1969
. L. BLANGEY	Helv. Chim. Acta 39 977-980 1956
. B. NORTIER	Diplôme d'Ingénieur du C.N.A.M., Rouen 1968
. G. THIROT	Chimia, 132-134, mars 1968
. R. ROE, G. THIROT	Brevet F.M.C.
. H.E. FIERZ, DAVID, E. MANNHARDT	Helv. Chim. Acta 20 1024-1027 1937
. W. VESELY, M. JAKES	J. Chem. Soc. 11 911-912 1923
. KOBERLE, MAURACH	D.R.P. 622308, Frdl. 22 308
. P. TARIOT	Thèse de Docteur Ingénieur, Fac. Sci. Rouen 1968
. M. OKAZAKI, T. TANAKA, S. KYOKAI SHI	Chem. Abs. 51 8050 g, h, i 8051 a-b 1957
. C. GRAEBE, N. BRIONES	A 327 77-103 1903
. F. SACHS, G. MOSEBACH	B. 44 2052 2862, 1911
. C. GRAEBE	B. 20 657-659-1887
. M.M DASHEVSKIY	Chem. Abs. 55 4491 1961
. C. GRAEBE, E. GFELLER	B. 25 652-657 1892
. G.J. LEUCK, R.P. PERKINS, F.C WHITMORE	J. Amer. Chem. Soc. 51 1831-1836 1929
. A.P. KARISHIN, T.P FEDORENKO	Chem. Abs. 50 14677b (1956)
. S. KATO, H. HASHIMOTO, H SUGIYANA	Chem. Abs. 51 8050-8051 1957
. F. ANSELM, F. ZUCKMAYER	B. 32 3283-3296 1899
. ARMSTRONG, WILLIAMSON	Chem. News 55 136
. R.C. FUSON	J. Amer. Chem. Soc. 46 2779-2788 1924
. R. WEISSGERBER, O. KRUBER	Ber. 52 B 348-370 1919
. C.D. HURD, O.E FRANCHER, W.A BONNER	J. Org. Chem. 12 369-378 1947

40. H.P KAUEMANN, H. ZOBEL, Ber. 55 1504-1508 1922

41. C. BUTLER, F.A. ROYLE Chem. Abs. 17 3182 7 et 8

42. C. BUTLER, F.A. ROYLE J. Chem. Soc. 1649-1655 1923

43. KING, WRIGHT J. Chem. Soc. 1939 348-349

44. E.F. BRADBROOK, R.P. LINSTEAD J. Chem. Soc. 1936 1739-1744

45. F.A. ROYLE, J.A. SCHEDLER J. Chem. Soc. 1641-1647 1923

46. R. MOHLAU B. 28 3096

47. P. FRIEDLANDER, S. LITTNER B. 48 328-333 (1915)

48. H.A. HARRISON, F.A. ROYLE Soc. 84 89 1926

49. I.G. FARBENIND D.R.P. 492428 Frdl. 162999

50. H.E FIERZ, R. TOBLER Hel. Chim. Acta 5 557-566 - (1922)

51. I.G. FARBENIND D.R.P. 409846 Frdl. 16 485

52. ALLEN BELL Org. Synth. 22 19 1942

53. CIBA D.R.P. 479227 Frdl. 16 488

54. I.G. FARBENIND. D.R.P. 488946 Frdl. 16 487

55. H. GOLDSTEIN, H.A. FISCHER Helv. Chim. Acta 21 1519-1523 1938

56. A.G. EKSTRAND B. 19 1131-1139 1886

57. A.G. EKSTRAND J. Prak. Ch. (2) 38 241-285 1888

58. BEILSTEIN 17 352, 331 II 209

59. J.M. LEBAS J. Chim. Phys. 1962 59 1072-1083

60. I.GOPAL, C.I. JOSE, A.B. BISWAS Spectrochim. Acta 1957 23A 513-518

61. A. BRYSON, R.W. MATHEWS Austr. J. Chem. 1961 14 237-249

62. R.D. Mc COY, D.F. SWINEHART J. Amer. Chem. Soc. 1954 76 4708-4710

63. I. GANGULY, C.I. JOSE, A.B. BISWAS Spectrochim. Acta 24A 215-218 1968

64. I. MENTRE Thèse Fac. SCi. Paris, 1970

65. N. NETO, M. SROCCO, S. CALIFANO Spectrochim. Acta 1966 22 1981/1998

66. N. CLAVERIE, C. CARRIGOU-LAGRANGE J. Chim. Phys. 1964 61 889-908

67. D.E. FREEMAN, I.G. ROSS Spectrochim. Acta 1960 16 1393-1408

68. D.B. SCULLY, D.H. WHIFFEN Spectrochim. Acta 1960 16 1409-1415

69. N.I. ZHIRNOV Optics and Spectroscopy 1960 9 385-389 et 741-743

70. S.S. MITRA, H.J. BERNSTEIN Can. J. Chem. 1959 37 533-562

71. W. BRUHN, R. MECKE Z. Elektrochem. 1958 62 441-444

72. D.B. SCULLY, D.H. WHIFFEN J. Mol. Spectr. 1957 1 (3) 257-263

73. A.L. Mc CLELLAN, G.C. PIMENTEL J. Chem. Phys. 1955 23 345-348

74. C.A. COULSON, S. SENENT J. Chem. Soc. 1955 1813-1818

75. H. LUTHER, G. BRANDES, H. GUNZLER, B. HAMPEL Z. Elektrochem. 1955 59 1012-22

76. G.C. PIMENTEL, A.L. Mc CLELLAN J. Chem. Phys. 1952 20 270-277

77. W.B. PERSON, G.C. PIMENTEL, O. SCHNEPP J. Chem. Phys. 1955 23 230-233

78. E.P. LIPPINCOTT, E.J. O'REILLY J. Chem. Phys. 1955 23 2 238-244

79. E.W. SCHMID, Z. Elektrochem. 1958 62 1005-1019

0. G.C. PIMENTEL — J. Chem. Phys. 1951 19 1535-1538

1. H. LUTHER, K. FELDMANN, B. HAMPEL, — Z. Elektrochem. 1955 59 1010-1012

2. W.B. PERSON, G.C. PIMENTEL, — J. Chem. Phys. 1952 20 1913-1915

3. A. CLAUSTRE, J.C. GENDRE, C. KIRSCHE J. VIREY — Travaux non publiés. I.N.S.C.I.R.

4. A. GROULT, — Diplôme d'ingénieur du CNAM, CNAM Rouen, 1968

5. K. NAKAMOTO — Infrared Spectra of Inorganic and Coordination coumpounds. J. Wiley and Sons, Inc. 1963

6. J.M. HUMR, G.J. JENKINS — Applied Spectr. 1964 18 161-166

7. N.I. ZHIRNOV — Optics and Spectroscopy 1960 9 734-741

8. E.R. WARD, B.B. PEARSON — J; Chem. Soc. 1959 3378-3383

9. G.C. PIMENTEL, AL Mc CLELLAN — J. Chem. Phys. 1955 23 245-248

0. G.M. BARROW, A.L. Mc CLELLAN — J. Amer. Chem. Soc. 1951 73 573-575

1. S.E. WIBERLEY, R.D. GONZALEZ — Applied Spectroscopy 1961 15 174-177

2. N. LE CALVE-CLAVERIE — Ann. Chim. 10 (5-24 1965)

3. B.W. COX, M.A. KEENAN, R.D. TOPSON G.J. WRIGHT — Spectrochim. Acta 21 1663-1667 1965

4.P. R. CONSTANTINE, R.D. TOPSOM — Spectrochim. Acta 24A 1405-1410 1968

5. R.D. TOPSOM, J. VAUGHAN, G.J. WRIGHT — Spectrochim. Acta 19 1859-1864 1963

6. N. CLAVERIE, P. DIZABO, C. CARRIGOU-LAGRANGE, M.L. JOSIEN — J. Chim. Phys. 6 746-755 1963

7. T.S. WANG, J.M. SANDERS — Spectrochim. Acta 12 1118-1124 1959

8. M.P. GROENENWEGE — Spectrochim. Acta 11 579-585 1958

9. J.G. HAWKINS, E.R. WARD, D.H. WHIFFEN — Spectrochim. Acta 10 105-108 1957

0. H. KAMADA, S. TANAKA — Japon Analyst 5 98-101 1956

1. R.L. WERNER, W. KENNARD, D. RAYSON — Aust. J. Chem. 8 340-354 1955

2. C.G. CANON, G.B. SUTHERLAND — Spectrochim. Acta 4 373-395 1951

3. C. CAULLET, J. MAYER, I. MENTRE, J. VIREY C.R. Acad. Sci. 268B 1237-1240 1969

4. P.R. CONSTANTINE, R.D. TOPSOM — Spectrochim. Acta 19 1859-1864 1963

5. L.J. BELLAMY — The infrared spectra of Complex Molecules Methuen 1962

6. A.D. CROSS, R.A. JONES — An introduction to Practical Infrared spectroscopy, Butterworks 1969

7. M. St FLETT — Characteristic Frequencies of Chemical Groups in the Infrared Elsevier 1963

8. L. CENCELJ, D. HADZI — Spectrochim. Acta 7 274-282 1955

9. D.H. WHIFFEN — Spectrochim. Acta 7 253-263 1955

10. H.M. FRIEDMAN — Spectrochim. Acta 22 1465-1473 1966

11. T.MATSUMOTO, A. SUZUKI — Bull. Chem Soc. JAPAN 33 33-40 1960

12. M. TSUBOI, T. TAKENISKI, A NAKAMURA — Spectrochim. Acta 19 271-284 1963

13. A. HIDALGO, F. GONZALEZ-SANCHEZ — J. Phys. Radium 19 536-540 1958

14. L.J. BELLAMY — Advances in infrared Group Frequencies Methuen 1968

115. J. LECOMTE — Handbuck des Physik tome 26, 244-937, Spinger Verlag, 1958

116. R. KUHN, W. OTTING, K. GEIDER — Ber. 101 3597-3603 1968

117. M. St. C. FLETT — Spectrochim. Acta 18 1537-1556 1962

118. C. FLETT — J. Chem. Soc. 962-967 1951

119. M. DAVIES — Infrared Spectroscopy and molecular Structure, Elsevier, 1963

120. R.G. WHITE Handbook — Handbook of Industrial Infrared analysis, Plen Press, 1964

121. J.D.S. GOULDEN — Spectrochim. Acta 6 129-134 1954

122. G.R. BALUEVA, I.A. JERSKOV — Fis. Probl. Spectroscopii Akad, Nauk SSSR 1 45 464 1960

123. S. BRATOZ, D. HADZI — Spectrochim. Acta 8 249-261 1956

124. A.S. WEXLER — Spectrochim. Acta 23A 1319-1326 1967

125. L.J. BELLAMY, R.L. WILLIAMS — J. Chem. Soc. 863-868 1957

126. M.M. DAVIES, G.B.B.M SUTHERLAND — J.Phys. Chem. 6 755- 1938

127. A.M. RUSWELL, W.H. RODEBUSH, M.F. ROY — J. Amer. Chem. Soc. 60 2239 1938

128. S. BRATOZ, D. HADZI, N. SHEPPARD — Spectrochim, Acta 19 271-284 1963

129. C.J.W. BROOKES, C. EGLINGTON, J.F. MORMAN — J. Chem. Soc. 661-667 1961

130. K. NAKAMOTO, M. MARGOSHES, R.E. RUNDLE J. Amer. Chem. Soc. 77 6480-6486 1955

131. J. FARMER, — Chem. and Ind. 586 1955

132. D. PELTIER, A. PICHEVIN, P. DIZABO M.L. JOSIEN — C.R. Acad. Sci. France 248 1148-1150 1959

133. D. HADZI, N. SHEPPARD — Proc. Roy. Soc. A216 247 1953

134. A.D. CROSS, R.A. JONES — An introduction to practical Infrared Spectroscopy - Butterworths,London 1969

135. A.I.M. RAE, E.N. MASLEN — Acta Crystallogr. 15 1285-1291 1962

136. S.R. HALL, E.N. MASLEN — Acta Crystallogr. 18 301-306 1965

137. S.R. HALL, E.N. MASLEN — Acta Crystallograph. 22 216-228 1967

138. N KHARASCH — The Organic Chemistry of Sufur Coumpounds Vol. Pergamon Press 1961

139. Y. TANAKA, Y. TANAKA — Chem. and Pharm. Bull. 13 399-405 1965

140. S. DETONI, D. HADZI — Spectrochim. Acta 11 601-608 1958

141. O. EXNER Coll. — Coll. Czech. Chem. Comm. 26 935-941 1963

142. D.E. FREMAN, A.N. HAMBLY — Aust. J. Chem. 10 227-238 1957

143. P. HIRSJARVI, E. TOMMILA — Ann. Acad. Scient. Fennicae A11 78 3-20 1957

144. PJ LINDBERG — Acta Chem. Scand. 21 841-842 et 2215-2235 1967

145. G. MALEWSKI, H.J. WEIGNANN — Spectrochim. Acta 18 725-740 1962

146. E.A ROBINSON — Canad. J. Chem. 39 247-265 1961

147. K.C. SCHREIBER — Anal. Chem. 21 1168-1172 1949

148. N. SHEPPARD — Trans. Faraday Soc. 46 429-439 1950

149. R.V. VIZGERT, A.F. MAL'NEV, I.M. MIKHLINA — Bull. Acad. Sci. SSSR 27 947-951 1963

150. G. DUYCKAERTS — The Analyst 84 201-214 1959

151. M. OKAZAKI, N. ISHIKAWA — Chem. Abs. 51 8050-8051 1957

152. R.N. HASZELDINE, J.M. KIDD — J. Chem. Soc. 4228-4232 1954

153. N.B. COLTHUP — J. Opt. Soc. Amer. 40 397-400 1950

154. N.B. COLTHUP, L.H. DALY, S.E. WIBERLEY — Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy Academic Press 1964

155. B. DUGUAY — Communication personnelle

156. N.S. HAM, A.N. HAMBLY — Aust. J. Chem. 6 135-138 1953

157. CYMERMAN, WILLIS — J. Chem. Soc. 1332- 1951

158. H. KAMADA, S. TANAKA — Japan Analyst 5 98-101 1956

159. Y.U.A KOLESNIK, V.V. KOZLOV — Russ. Chem. Revs. 37 519-532 1968

160. J. DESPAS, J. KHALADJI, R. VERGOZ — Bull. Soc. Chim. France 1105-1111 1953

161. C.C. WATSON — Spectrochim. Acta 16 1322-1327 1960

162. D. HADZI, D. PREVORSEK — Spectrochim. Acta 10 38-51 1957

163. B. FRANCK, H. HORMANN, S. SCHEIBE — Chem. Ber. 90 330-338 1957

164. N. CLAVERIE, C. CARRIGOU-LAGRANGE — J. Chim. Phys. 61 889-904 1964

165. R.R. RANDLE, D.H. WHIFFEN — J. Chem. Soc. 4143-4154 1952

166. J. BROWN — J. Amer. Chem. Soc. 77 6341-6351 1955

167. D. KROSS, V.A. FASSEL — J. Amer. Chem. Soc. 78 4225-4230 1956

168. C. GARRIGOU-LAGRANGE, M. CHEHATA, G. SOURISSEAU — J. Chim. Phys. 62 261-264 1965

169. G. VARSANYI — Vibrational Spectra of Benzene derivatives, Academic Press, 1969

170. URBANSKI, DABROXSKA — Bull. Acad. Polon. Sci. 7 235 1959

171. A.R. KATRITZKI, P. SIMMONS — Rec. Trav. Chim. Pays Bas 79 361-368 1960

172. A. VAN VEEN, P.E. VERKADE, B.M WEPSTER — Rec. Trav. Chim. Pays Bas 76 801-809 1957

173. C.P. CONDUIT — J. CHem. Soc. 3273-3277 1959

174. J.H.S. GREEN, W. KYNASTON, A.S. LINDSEY — Spectrochim. Acta 17 486-502 1961

175. C.V. STEPHENSON, W.C. COBURN, W.S. WILCOX — Spectrochim. Acta 17 933-946 1961

176. C. GARRIGOU-LAGRANGE — Thèse Bordeaux, 1962

177. C. Y. LIANG, S. KRIMM — J. of Polym. Science 26 513-522 1958

178. A. HIDALGO — C.R. Acad. Sci. France 249 395-397 1959

179. R.E. KITSON, N.E. GRIFFITH — Anal. Chem. 334-337 1952

180. J.L. BROWN — J. Amer. Chem. Soc. 80 794-797

181. P. SENSI, G.G. GALLO — Gazz. Chim. Ital. 85 235-244 1955

182. A. CABANA, J.L. PATENAUDE, C. SANDORFY P.M.G. BAVIN — J. Phys. Chem. 64 1941-1944 1960

183. P.J. KRUGER, H.W. THOMPSON — Proc. Roy. Soc. A250 22-38 1959

184. P. BARCHEWITZ, M. PARODI — C.R. Acad. Sci. 209 30-31 1939

185. A.W. BAKER — J. Phys. Chem. 62 744-747 1958

186. R. MOCCIA, S. CALIFANO — Gazz. Chim. Ital. 88 342-354 1958

187. P. MARONI, J.R. CALMON — Bull. Soc. Chim. 519-524 1964

188. G. KORTUM, W. VOGEL, K. ANDRUSSOV — Dissociation constants of organic acids in aqueous solutions, Butterworths; London 1961

189. Y. TANIZAKI, H. INOUE, N. ANDO — Bull. Chem. Soc. Jap. 1965 38 1419-1425

190. W.D? KUMLER, L.A. STRAIT, — J. Amer. Chem. Soc. 1943 65 2349-2354

191. C. DAGLISH — J. Amer. Chem. Soc. 1950 72 4859-4863

192. L.K. CREAMER, A. FISCHER, B.R. MANN J. PACKER, R.B. RICHARDS, J. VAUGHAM — J. Org. Chem. 1961 26 3148-3152

193. A.I. BIGGS — The Analyst 1957 82 274-275

194. L.A. FLEXSER, L.P. HAMMET, A. DINGWALL — J. Amer. Chem. Soc. 1935 57 2103 57 2103-2115

195. F.T. KING, R.C. HIRT — Applied Spectroscopy 1953 7 164-166

196. A. BRYSON, R.W. MATHEWS — Aust. J. Chem. 1961 14 237-249

197. C.N.R. RAO — Ultra Violet and visible spectroscopy Chemical Applications 2nd Edition, Butterworths, London 1967

198. D.M.S. — U.V. Atlas, Butterworths, Verlag Chemie

199. F. AUFAURE, M.L. LONDON — Bull. Soc. Chim. 716-723 1964

200. L. DOUB, J.M. VANDENBELT — J. Amer. Chem. Soc. 2714-2723 1947

201. D.M. HERCULES, L.B. ROGERS — Spectrochim. Acta 15 393-408 1959

202. F.F. BENTLEY, E.F. WULFARTH — Spectrochim. Acta 165-205 15 1959

203. D.W. ELLIS, L.B. ROGERS — Spectrochim. Acta 1709-1720 20 1964

204. A. DE COURVILLE — Thèse, Fac. Sci. Rennes 1966

205. N. JONES — J.Amer. Chem. Soc. 2127-2150 67 1945

206. J.C. GENDRE, — D.E.A. Fac. Sci. Rouen 1967

207. M.J.S. DEWAR, P.J. GRISDALE — J. Amer. Chem. Soc. 1962 84 3539-3553

208. W. ADCOCK, M.J.S. DEWAR, — J. Amer. Chem. Soc. 1967 89 379-385

209. J. HINE, — J. Amer. Chem. Soc. 1959 81 1126-1129

210. J. HINE, — J. Amer. Chem. Soc. 1960 82 4677-4680

211. H.H. JAFFE — J. Amer. Chem. Soc. 1959 81 3020-3021

212. V.A. KOPTYUG, V.P. PETROV, T.N. GERASIMOVA — Reaktionnaya Sposobnost. Organ. Soedin. (Tartusk. Gos. Univ.) 1964 1 (2) 43-47 et 48-52 Chem. Abs. 62, 7619 e, f, g.

213. G. THIROT — Bull. Soc. Chim. 1967 739-744

214. G. THIROT — Bull. Soc. Chim. 1967 3559-3569

215. G. THIROT — Bull. Soc. Chim. 1968 1989-1997

216. G. THIROT — Revue Ingénieurs E.P.C.I. 1965 44 11-17

217. A. BRYSON — J. Amer. Chem. Soc. 1959 82 4858-4871

218. D.D. PERRIN — Dissociation Constants of organic bases in a aqueous solutions, Butterworths, London 1965

219. O. MAKITIE — Suomen Kemistil. 1966 39 23-26

220. C. KIRSCHE — Travaux en cours.